



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Struktura i właściwości modyfikowanych powierzchni stopów NiTi

Author: Marlena Freitag

Citation style: Freitag Marlena. (2012). Struktura i właściwości modyfikowanych powierzchni stopów NiTi. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach

Praca doktorska

**Struktura i właściwości modyfikowanych
powierzchni stopów NiTi**

Marlena Freitag

Katowice, 2012

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP.....	5
2. PRZEGLĄD LITERATUROWY	7
2.1. <i>Stopy NiTi.....</i>	7
2.1.1. <i>Struktura i właściwości stopów NiTi</i>	7
2.1.2. <i>Właściwości biokompatybilne stopów NiTi</i>	12
2.2. <i>Modyfikacja powierzchni stopów NiTi.....</i>	13
2.2.1. <i>Charakterystyka warstw pasywowanych</i>	13
2.2.1.1. <i>Charakterystyka warstw pasywowanych w gotującej się wodzie i parze wodnej</i>	13
2.2.1.2. <i>Charakterystyka warstw pasywowanych w powietrzu</i>	16
2.2.1.3. <i>Charakterystyka warstw pasywowanych metodą plazmowej implantacji jonów</i>	18
2.2.1.4. <i>Charakterystyka warstw pasywowanych laserowo.....</i>	19
2.2.1.5. <i>Charakterystyka warstw pasywowanych metodami elektrochemicznymi</i>	21
2.2.1.6. <i>Charakterystyka warstw pasywowanych metodami zol – żel.....</i>	23
2.2.2. <i>Charakterystyka warstw azotowanych</i>	24
2.2.2.1. <i>Charakterystyka warstw azotowanych metodą PIRAC.....</i>	24
2.2.2.2. <i>Charakterystyka warstw azotowanych jarzeniowo</i>	26
2.2.2.3. <i>Charakterystyka warstw azotowanych laserowo w atmosferze azotu</i>	28
2.2.2.4. <i>Charakterystyka warstw azotowanych metodą implantacji jonów</i>	31
2.2.3. <i>Charakterystyka warstw Al_2O_3 wytworzonych metodą mikro – łukowego utleniania</i>	33
2.2.4. <i>Charakterystyka warstw krzemionkowych wytworzonych metodą zol – żel.....</i>	36
2.2.5. <i>Charakterystyka warstw polimerowych wytworzonych metodą elektroosadzania</i>	38
2.2.6. <i>Charakterystyka warstw ZrO_2</i>	39
2.2.6.1. <i>Charakterystyka warstw ZrO_2 wytworzonych metodą elektroosadzania</i>	39
2.2.6.2. <i>Charakterystyka warstw ZrO_2 wytworzonych metodą implantacji jonów</i>	42
2.2.7. <i>Charakterystyka warstw diamentopodobnych.....</i>	43
2.2.8. <i>Charakterystyka warstw apatytowych</i>	47
3. TEZA I CEL PRACY	51
4. MATERIAŁ BADAŃ.....	53
5. METODYKA BADAŃ.....	56
5.1. <i>Badania warstw wierzchnich metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej</i>	56
5.1.1. <i>Metoda dyfrakcji przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej</i>	56
5.1.2. <i>Reflektometria.....</i>	56
5.2. <i>Transmisyjna mikroskopia elektronowa.....</i>	57
5.3. <i>Skaningowa kalorymetria różnicowa</i>	57
5.4. <i>Odzysk pamięci kształtu</i>	57
5.5. <i>Badanie nanotwardości.....</i>	58
5.6. <i>Badania korozyjne.....</i>	58

6. WYNIKI BADAŃ	62
6.1. <i>Warstwy pasywowane w autoklawie</i>	62
6.1.1. <i>Struktura wytworzonych warstw pasywowanych.....</i>	62
6.1.2. <i>Odporność korozyjna wytworzonych warstw pasywowanych.....</i>	64
6.1.2.1. <i>Pomiar potencjału obwodu otwartego warstw pasywowanych.....</i>	64
6.1.2.2. <i>Charakterystyka potencjodynamiczna warstw pasywowanych.....</i>	65
6.1.2.3. <i>Impedancyjna charakterystyka warstw pasywowanych.....</i>	67
6.2. <i>Warstwy azotowane i tlenoazotowane jarzeniowo.....</i>	73
6.2.1. <i>Struktura wytworzonych warstw azotowanych i tlenoazotowanych</i>	73
6.2.2. <i>Odporność korozyjna wytworzonych warstw azotowanych i tlenoazotowanych.....</i>	77
6.2.2.1. <i>Pomiar potencjału obwodu otwartego warstw azotowanych i tlenoazotowanych.....</i>	77
6.2.2.2. <i>Charakterystyka potencjodynamiczna warstw azotowanych i tlenoazotowanych</i>	78
6.2.2.3. <i>Charakterystyka impedancyjna warstw azotowanych i tlenoazotowanych.....</i>	79
6.2.3. <i>Odporność korozyjna wytworzonych warstw azotowanych i tlenoazotowanych na odkształcenia mechaniczne</i>	81
6.2.4. <i>Twardość i właściwości sprężyste wytworzonych warstw</i>	88
7. Dyskusja wyników	99
8. Wnioski	104
LITERATURA.....	106
Załącznik	115
1. METODOLOGIA BADAŃ KOROZYJNYCH IMPLANTÓW METALICZNYCH	115
1.1. <i>Metoda potencjału obwodu otwartego</i>	115
1.2. <i>Metoda krzywych polaryzacji</i>	116
1.3. <i>Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancji</i>	119
1.4. <i>Graficzne sposoby przedstawiania wyników impedancyjnych.....</i>	122
1.5. <i>Metody doboru elektrycznego obwodu zastępczego</i>	126

*Składam serdeczne podziękowania
prof. dr hab. Józefowi Lelątko oraz
dr Bożenie Łosiewicz za
kierownictwo naukowe,
zaangażowanie, życzliwość oraz
wszechstronną pomoc w trakcie
wykonywania niniejszej pracy.*

1. Wstęp

Stopy z pamięcią kształtu należą do jakościowo nowej grupy materiałów, charakteryzujących się specyficznymi właściwościami funkcjonalnymi takimi, jak jedno- i dwukierunkowy efekt pamięci kształtu czy nadspężystość. Do stopów, które znalazły już praktyczne zastosowania w nowoczesnej technice i medycynie należą: NiTi, CuZnAl oraz CuAlNi. Podnoszą one bezpieczeństwo transportu lotniczego, pozwalają na oszczędność materiałów i nakładów pracy oraz wpływają na ochronę zdrowia człowieka. Elementy urządzeń wykonanych z materiałów z pamięcią kształtu mogą pracować nie tylko, jako elementy wytrzymałościowe, lecz mogą także stanowić samodzielne mechanizmy.

Spośród wymienionych stopów wyróżniają się stopy nikiel-tytan z powodu bardzo dobrych właściwości wytrzymałościowych i plastycznych. Ponadto wykazują one wysoką odporność korozyjną, biotolerancję oraz wysoką oporność elektryczną. Z tych powodów stopy te znalazły zastosowanie m.in. do wyrobu implantów medycznych i narzędzi chirurgicznych, np. dożylnych filtry skrzepów, klamry chirurgiczne, druty ortodontyczne, implanty długo- i krótkookresowe, igły do lokalizacji guzów piersi, rdzenie drutów prowadzących, napinacze, implanty do rozszerzania żył, filtry krwi, urządzenia do okluzji, klamry i płytki do osteosyntezy, gwoździe kostne, tulejki dystansowe do leczenia schorzeń kręgosłupa, zaciski, narzędzia chirurgiczne o kształcie dostosowanym do pacjenta w czasie operacji, aktywne endoskopy, urządzenia ortopedyczne czy oprawki okularów [1-4].

Jednakże zastosowanie stopów NiTi na długoterminowe implanty budzi wątpliwości ze względu na ich odporność korozyjną oraz obecność niklu [11]. W celu ograniczenia korozji i równoczesnego zwiększenia biokompatybilności powierzchnia stopów pokrywana jest warstwami ochronnymi. Tlenki tytanu [12,13], azotki tytanu [14,15], fazy diamentopodobne (ang. *diamond-like carbon*, DLC) [16] okazały się być dobrymi materiałami na warstwy, które skutecznie chronią ludzki organizm przed przenikaniem jonów niklu z podłoża NiTi [11,17]. Dodatkowo, w przypadku tlenoazotowania na polepszenie biokompatybilności i odporności korozyjnej wpływa sekwencja tworzonych warstw [12,14]. Warstwy azotku tytanu charakteryzują się niską reaktywnością chemiczną, wysoką twardością i odpornością na ścieranie [18]. Z kolei tlenki tytanu, szczególnie TiO_2 [19], podwyższają stabilność warstwy wierzchniej poprzez zabezpieczenie materiału osnowy przed korozją, utworzenie fizycznej

i chemicznej bariery w przedostawaniu się jonów niklu na powierzchnię oraz modyfikują sposób utleniania niklu [20].

Dobre właściwości, szczególnie korozyjne, wierzchnich warstw tlenkowych, azotkowych i tlenkowoazotkowych wytworzonych na stopie NiTi [10,30] były podstawą do podjęcia badań takich warstw wytworzonych metodą jarzeniową. Warstwy te powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi, zdolnymi do odkształceń w zakresie pozwalającym na pełne wykorzystanie efektów pamięci kształtu oraz otrzymane w odpowiednio niskiej temperaturze i czasie, niepozwalającym na wytworzenie warstwy pośredniej złożonej z fazy międzymetalicznej oraz nieprowadzącym do większego osłabienia względnie zaniku efektów pamięci kształtu.

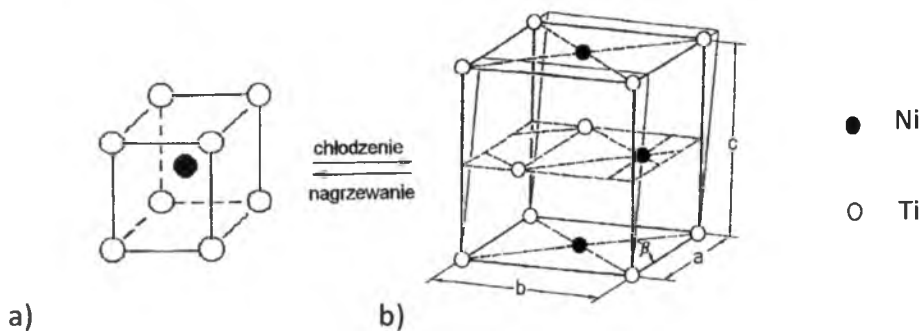
W przedstawionej pracy dokonano charakterystyki warstw wierzchnich wytworzonych na stopie NiTi w wyniku niskotemperaturowego azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego. Zbadano również wpływ tych procesów na strukturę i efekty pamięci kształtu samego podłoża – stopu NiTi.

2. Przegląd literaturowy

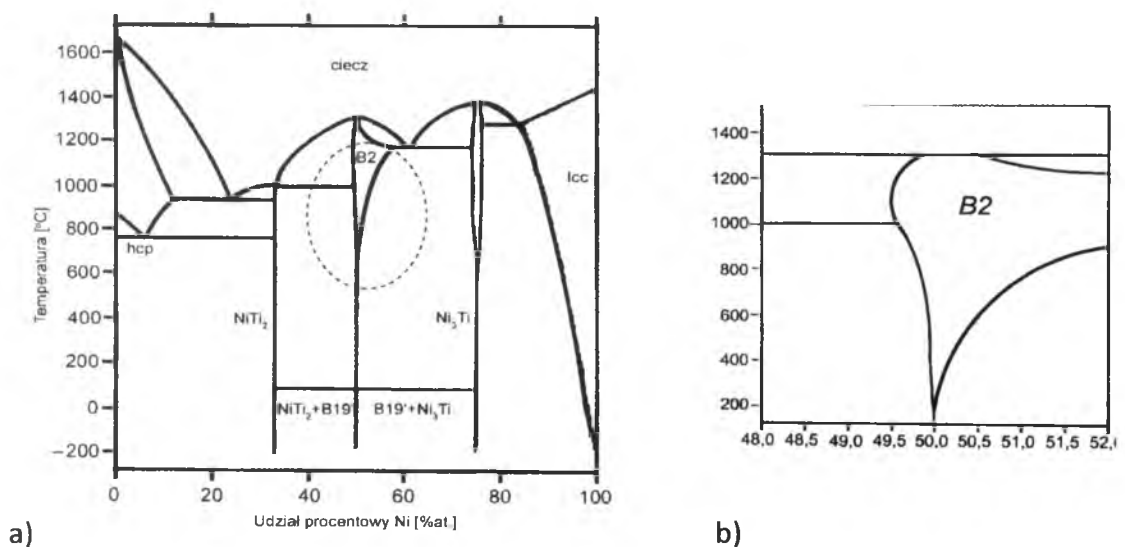
2.1. Stopy NiTi

2.1.1. Struktura i właściwości stopów NiTi

Zjawiskiem fizycznym wywołującym zmianę kształtu jest odwracalna, termosprężysta przemiana martenzytyczna. W stopie NiTi przemiana ta zachodzi pomiędzy wysokotemperaturową fazą macierzystą o sieci regularnej przestrzennie centrowanej typu B2 a niskotemperaturową fazą martenzytu o sieci jednoskośnej typu B19' (**Rys. 1**). Maksymalna zawartość tytanu w fazie B2 jest w temperaturze 1127°C i wynosi 50,5 %at. (**Rys. 2**).



Rys. 1. Komórki elementarne faz: a) B2 oraz b) B19'.



Rys. 2. Układ równowagowy dla stopu Ni-Ti (obliczony, zgodny z obserwacjami doświadczalnymi) [5].

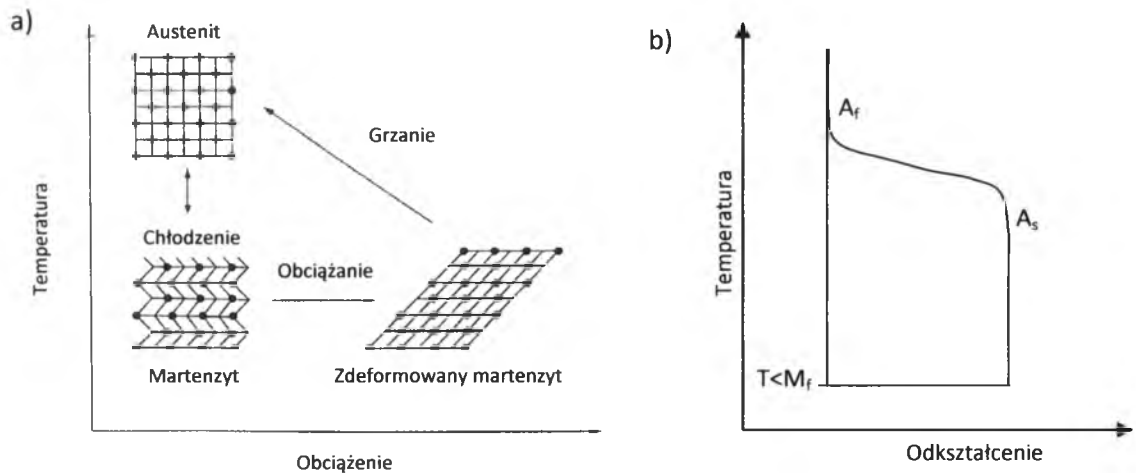
Natomiast od strony niklu istnieje poszerzony obszar występowania fazy B2. Wraz z obniżeniem się temperatury zakres występowania jednorodnego obszaru tej fazy gwałtownie się zwęża i dla 527°C jest mniejszy niż 0,25 %at. Dlatego stopy o zawartości niklu powyżej 50,5 %at. ulegają rozpadowi podczas powolnego chłodzenia lub wskutek starzenia przesyconej fazy B2. Proces rozpadu zachodzi na drodze wydzielania, a sekwencja tego rozpadu jest złożona i zależy od temperatury starzenia [6,7]. Jedynie zastosowanie wysokich temperatur i długich czasów prowadzi do wydzielania fazy równowagowej Ni_3Ti . W przeciwnym przypadku proces rozpadu zachodzi przez metastabilne fazy pośrednie.

Podczas niskotemperaturowego starzenia w fazie B2 następuje wydzielanie płytkowej, romboedrycznej fazy Ni_4Ti_3 z grupy przestrzennej $R\bar{3}$. Płaszczyzną habitus jest płaszczyzna $\{111\}$. Wydłużenie czasu starzenia stopu o podwyższonej zawartości niklu powoduje tworzenie fazy Ni_3Ti_2 przy równoczesnym rozpuszczaniu się cząstek Ni_4Ti_3 . Dopiero w dalszej kolejności zachodzi wydzielanie cząstek równowagowej fazy Ni_3Ti , która ma heksagonalną strukturę typu DO_3 .

W stopach NiTi o podwyższonej zawartości tytanu, krzywa granicznej rozpuszczalności tytanu w fazie B2 mieści się w zakresie składów od 50,0 do 50,5 %at. i praktycznie nie zależy od temperatury. Z tego względu w stopach tych zawsze występuje znaczna ilość cząstek równowagowej fazy Ti_2Ni , które rozmieszczone są po granicach ziaren osnowy [8].

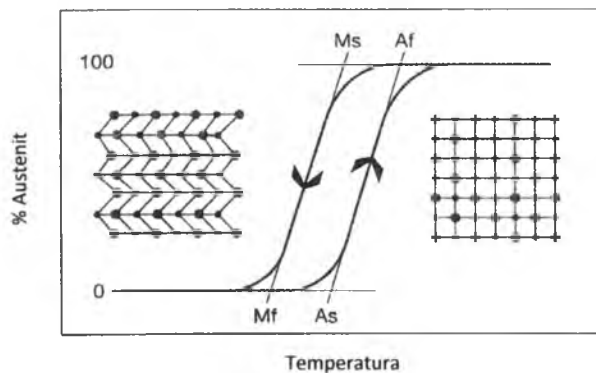
Podczas chłodzenia stopu NiTi o składzie chemicznym bliskim składowi równoatomowemu zachodzi termosprężysta przemiana martenzytyczna fazy B2 w silnie zbliźnioną strukturę jednoskośną typu B19' (**Rys. 3a**). Przemiana ta jest odwracalna. Jej termosprężysty charakter polega na tym, że struktura martenzytu powstaje w sposób ciągły podczas obniżania temperatury i również w sposób ciągły ulega przemianie odwrotnej w fazę B2. Na rysunku tym przedstawiono również mechanizm zmiany struktury martenzytu podczas jego deformacji, gdzie na skutek przemieszczania się granic bliźniaczych następuje reorganizacja płytek martenzytu. Tak zbliźniony martenzyt może być deformowany do ok. 8% bez przemieszczania się dyslokacji i tworzenia pasm poślizgu. Podczas nagrzewania zdeformowany martenzyt w pełni ulega przemianie w austenit. W konsekwencji odkształcenie zaindukowane w martenzycie powraca do stanu sprzed deformacji dając w ten sposób efekt pamięci kształtu. Tego typu przebieg odzysku kształtu nazywany jest efektem

jednokierunkowym (**Rys. 3b**). Odkształcanie martenzytu powyżej podanej wartości prowadzi początkowo do jego odkształcenia sprężystego a następnie plastycznego. W konsekwencji następuje stopniowy zanik zjawiska pamięci kształtu.



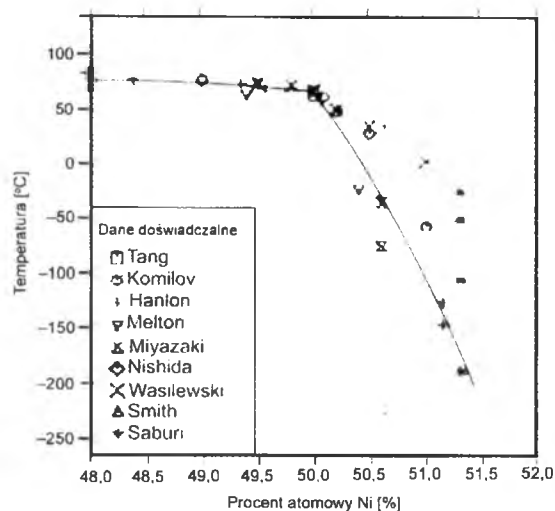
Rys. 3. Schemat wpływu temperatury i naprężenia na zmianę kształtu i struktury krystalicznej a) [3] oraz jednokierunkowego efektu pamięci kształtu b).

Przemiana $B2 \leftrightarrow B19'$ cechuje się określoną kinetyką i zachodzi w określonym zakresie temperatur – przemiana martenzytyczna pomiędzy M_f a M_s , natomiast przemiana odwrotna pomiędzy A_s a A_f . Temperatury przemiany martenzytycznej i przemiany odwrotnej są przesunięte temperaturowo względem siebie tworząc temperaturową pętlę histerezy (**Rys. 4**). Temperatury charakterystyczne oraz kinetyka odwracalnej przemiany martenzytycznej są specyficznymi cechami danego stopu wykazującego efekt pamięci kształtu i zależą od jego składu chemicznego.



Rys. 4. Pętla histerezy dla odwracalnej przemiany martenzytycznej z zaznaczonymi temperaturami charakterystycznymi [3].

Rys. 5 Na **Rys. 5** przedstawiono jeden z głównych parametrów dla stopów NiTi, tj. zależność temperatury M_s od składu chemicznego. Dla składu równoatomowego obliczona wartość temperatury M_s wynosi 60°C . Gdy zawartość niklu w stopie wzrośnie powyżej 50 %at. temperatura ta gwałtownie maleje ($164^\circ\text{C}/\%\text{at. Ni}$).



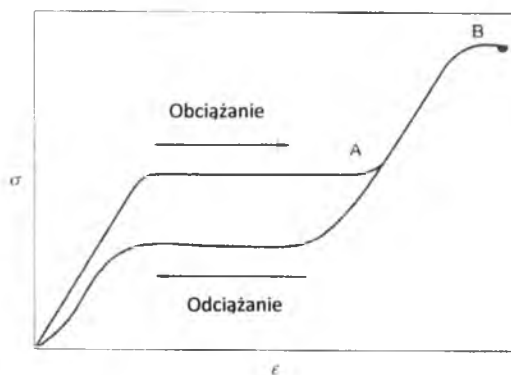
Rys. 5. Zależność temperatury M_s od składu chemicznego stopu NiTi [8].

Na temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej mają również wpływ różnego rodzaju obróbki cieplne czy cieplno-mechaniczne. Obecność w stopie NiTi o podwyższonej zawartości niklu, powstałych w trakcie starzenia, koherentnych wydzielen Ni_4Ti_3 jest przyczyną wystąpienia przed przemianą w martenzyt B19' dodatkowej przemiany w fazę R o strukturze romboedrycznej. Przemiana ta ma również charakter termosprężysty i odwracalny.

Dlatego też, w zależności od składu chemicznego stopu i zastosowanej obróbki cieplnej, bądź cieplno-mechanicznej, można uzyskać różne sekwencje przemian [6]:

1. $B2 \leftrightarrow B19'$
2. $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ podczas chłodzenia oraz
 $B19' \rightarrow B2$ podczas grzania
3. $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ podczas chłodzenia oraz
 $B19' \rightarrow R \rightarrow B2$ podczas grzania

Istnieje również możliwość wywołania przemiany martenzytycznej naprężeniem podczas deformacji stopu w stanie austenitycznym. Krystalograficznie przemiana ta nie różni się od przemiany aktywowanej termicznie, dlatego odwracalność zadanych odkształceń jest tego samego rzędu. W tym przypadku pod wpływem naprężenia zachodzi przemiana fazy macierzystej w martenzyt, a następnie reorganizacja płytek w tym martenzycie. W efekcie uzyskiwana jest duża wartość odkształcenia. Po usunięciu naprężenia następuje przemiana odwrotna do termodynamicznie bardziej stabilnej fazy B2, w konsekwencji pełnego odzysku zadanego odkształcenia. Ponieważ odwracalność odkształcenia nie ma charakteru odkształcenia sprężystego, efekt ten nazwano nadspężystością lub pseudospężystością. Na **Rys. 6** schematycznie przedstawiono właściwości nadspężyste stopu powyżej temperatury A_f . Podobnie jak w przypadku przemiany martenzytycznej aktywowanej termicznie również w przypadku obciążania i odciążania tworzy się pętla histerezy z charakterystycznymi na krzywych plateau. Przekroczenie, podczas odkształcania, granicy plastyczności zaindukowanego martenzytu (punkt B) prowadzi do utraty właściwości nadspężystych materiału.



Rys. 6. Pętla histerezy dla stopów wykazujących nadspężystość powyżej temperatury A_f [3].

Krystalograficznie przemiana ta nie różni się od przemiany aktywowanej termicznie, dlatego odwracalność zadanych odkształceń jest tego samego rzędu.

2.1.2. Właściwości biokompatybilne stopów NiTi

Najczęściej używanym terminem definiującym biologiczne wymagania stawiane materiałom na zastosowania medyczne jest ich biokompatybilność. Początkowo biokompatybilność materiału definiowano, jako zdolność do nie wywoływania niepożądanych reakcji tkankowych, czyli wytworzenie materiału obojętnego biologicznie. Obecnie definicja ta uległa modyfikacji sugerując wytworzenie materiałów bioaktywnych zdolnych do wywołania pożądanых reakcji tkankowych w organizmie „gospodarza” [21,22]. Tego rodzaju podejście daje możliwość połączenia właściwości materiału lub jego charakterystyki z wymaganiami biologicznymi związanymi ze specyficzną aplikacją w środowisku organizmu ludzkiego.

Na granicy implant – tkanka zachodzą różnego rodzaju reakcje, które można podzielić na cztery grupy:

- zjawiska fizykochemiczne (bioadhezja, biofilmy),
- zjawiska długoterminowe (liczba komórek, uwalnianie toksycznych jonów jako efekt korozji),
- zmiany w materiale (biokorozja, procesy zmęczeniowe, przenikanie jonów),
- procesy pośrednie (reakcje chemiczne, trybologiczne).

Modyfikacja powierzchni implantu daje możliwość kontroli oddziaływań tkanka – implant od skali molekularnej po zmiany systemowo – organiczne. Wytwarzanie na powierzchni stopów NiTi różnego rodzaju powłok o wysokiej biozgodności od wielu lat budzi szerokie zainteresowanie. Nikiel to jeden z pierwiastków wywołujących w organizmie ludzkim szereg niepożądanych reakcji, jak alergia, kancerogenność czy degradacja tkanek. Dlatego też zabezpieczenie powierzchni stopu NiTi przed uwalnianiem jonów niklu stanowi priorytet, szczególnie w przypadku długotrwałego przebywania w organizmie. Stopy te z natury ulegają samopasywacji, w wyniku, której na powierzchni tworzy się warstewka tlenku tytanu (IV) (rutylu), stanowiąca barierę dla jonów niklu i chroniąca stop przed biodegradacją. Powstała warstewka rutylu różni się składem chemicznym czy właściwościami od litego materiału, w wyniku, czego może adsorbować na swojej powierzchni np. białka, prowadząc do regulacji funkcji komórkowych.

Innym problemem jest cytotoksyczność stopu NiTi, która nie jest większa niż cytotoksyczność innego rodzaju stopów takich, jak stal implantacyjna AISI 316L, która

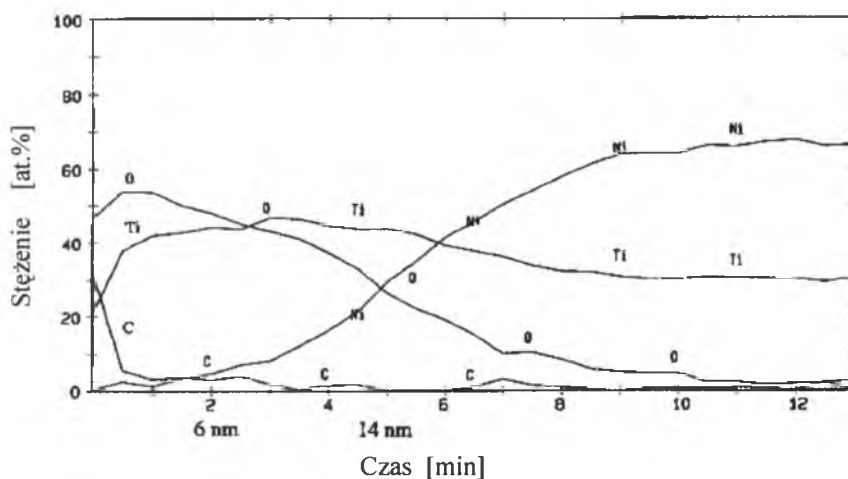
zawiera w swoim składzie chrom. Poprawę biotolerancji można uzyskać poprzez modyfikację powierzchni stopu, wytwarzając na powierzchni np. TiN, apatyt lub innego rodzaju warstwy prowadzące do wzrostu odporności korozyjnej. Ponadto wytworzenie tego rodzaju warstw prowadzi do wywołania na granicy tkanka – implant żądanych reakcji poprzez zmianę np. odczynu środowiskowego, powodując reakcję zapalną w obrębie implantu, a przez to szybsze gojenie tkanek.

2.2. Modyfikacja powierzchni stopów NiTi

2.2.1. Charakterystyka warstw pasywowanych

2.2.1.1. Charakterystyka warstw pasywowanych w gotującej się wodzie i parze wodnej

Jedną z najszerzej stosowanych metod modyfikacji powierzchni stopów NiTi jest wytworzenie tlenków tytanu w wyniku pasywacji powierzchni. Warstwy takie można wytworzyć w gotującej się wodzie lub parze wodnej [23].



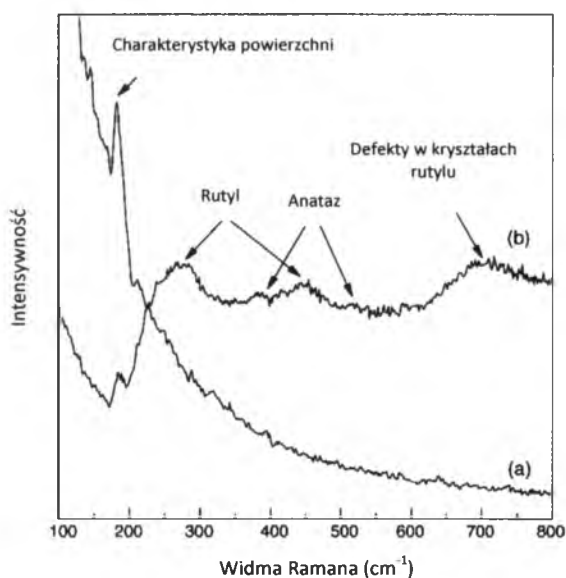
Rys. 7. Profil głębokościowy próbki NiTi trawionej chemicznie w mieszaninie kwasów HF i HNO₃ a następnie pasywowanej w gotującej się wodzie [23].

W wyniku gotowania próbek w wodzie na powierzchni stopu wytwarza się homogeniczna warstwa tlenkowa - TiO₂. Koncentracja niklu w warstwie pasywowanej silnie zależy od czasu gotowania, a więc dłuższy czas gotowania skutkuje większą zawartością niklu w wytworzonej warstwie. Profil głębokościowy stopu NiTi gotowanego w wodzie wykazuje zubożenie w nikiel warstw położonych na głębokości 5 – 10 nm (**Rys. 7**) [24]. Wytworzona warstwa pasywowana ma grubość od 10

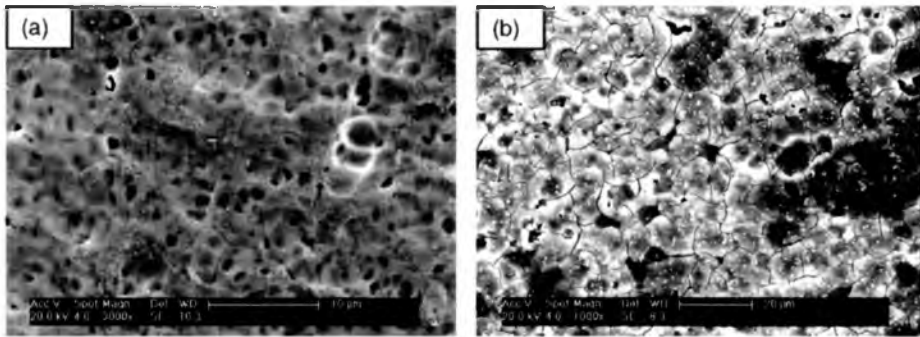
do 26 nm, w zależności od czasu gotowania. Zubożenie w nikiel głębszych warstw powoduje jego mniejsze uwalnianie z powierzchni, w wyniku czego warstwa ta posiada właściwości biologiczne tak samo dobre, a może i lepsze, od czystego tytanu [25].

Warstwę pasywowaną można również wytworzyć stosując nadtlenek wodoru, który jest znacznie bogatszy w tlen niż zwykła woda [26]. Przed pasywowaniem powierzchnia stopu NiTi (50,8%at. Ni) jest poddawana działaniu roztworu Kroll'a [26] – mieszaniny 2 ml HF (40%), 4 ml HNO₃ (40%) i 994 ml H₂O_{dest.}, w czasie ok. 10 min, w celu usunięcia warstwy tlenkowej powstałej w wyniku oddziaływania powierzchni z atmosferą. W tym przypadku pasywację przeprowadzono w gotującym się 30% roztworze H₂O₂ w czasie 2 godz. Badania metodą XPS wykazały, iż tlenki utworzone w wyniku działania atmosfery zostały skutecznie usunięte w wyniku depasywującego działania roztworu Kroll'a i nie miały wpływu na tworzenie warstwy pasywowanej w roztworze zawierającym H₂O₂.

Wytworzone warstwy pasywowane zawierają głównie nisko skryształizowany rutyl i anataz (**Rys. 8**). W warstwie nie stwierdzono obecności tlenków niklu oraz metalicznego niklu, co potwierdza, iż nikiel zawarty w podłożu NiTi nie uległ rozтворzeniu. Wytworzone warstwy były stosunkowo grube z licznymi mikropęknięciami (**Rys. 9**). Warstwy pasywowane w nadttlenku wodoru były również badane w pracach [27-30].

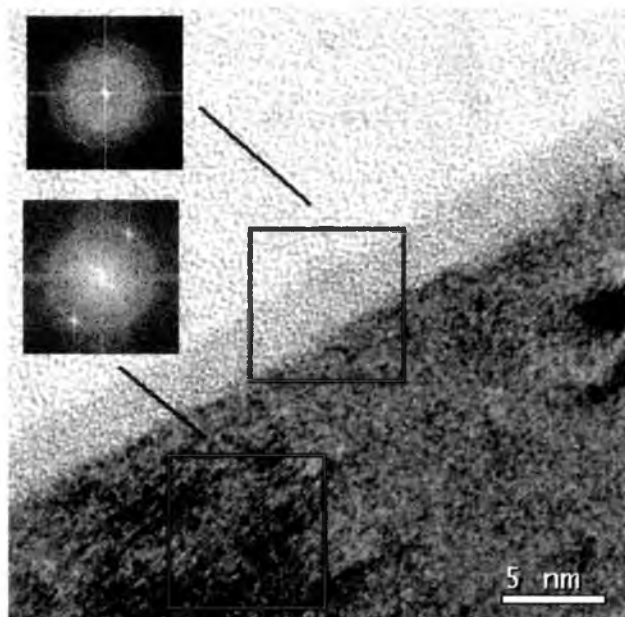


Rys. 8. Widma Ramana otrzymane z powierzchni próbek NiTi: a) polerowanych chemicznie i b) utlenionych w H₂O₂ [26].



Rys. 9. Obrazy SEM otrzymane z powierzchni próbek NiTi: a) polerowanych chemicznie i b) utlenionych w H_2O_2 [26].

Warstwy pasywowane można także wytworzyć w wyniku działania pary wodnej np. w autoklawie parowym, służącym do sterylizacji narzędzi chirurgicznych. Najwyższą odporność korozyjną posiadają próbki pasywowane w temperaturze 130°C przez 30 min. Dla tych próbek wartość potencjału korozyjnego (E_{corr}) wynosi 33 mV a potencjału przebicia (E_{br}) 1227 mV [32,33]. Otrzymane warstwy amorficznych tlenków tytanu posiadają grubość ok. 3 nm i ściśle przylegają do podłoża (**Rys. 10**). Metodami XPS i SKP zidentyfikowano fazę amorficzną, jako TiO_2 , a tuż pod warstwą również tlenek niklu. Wytworzone warstwy charakteryzują się dużą jednorodnością i małą chropowatością.



Rys. 10. Obraz HRTEM z amorficznej warstwy tlenkowej TiO_2 [32].

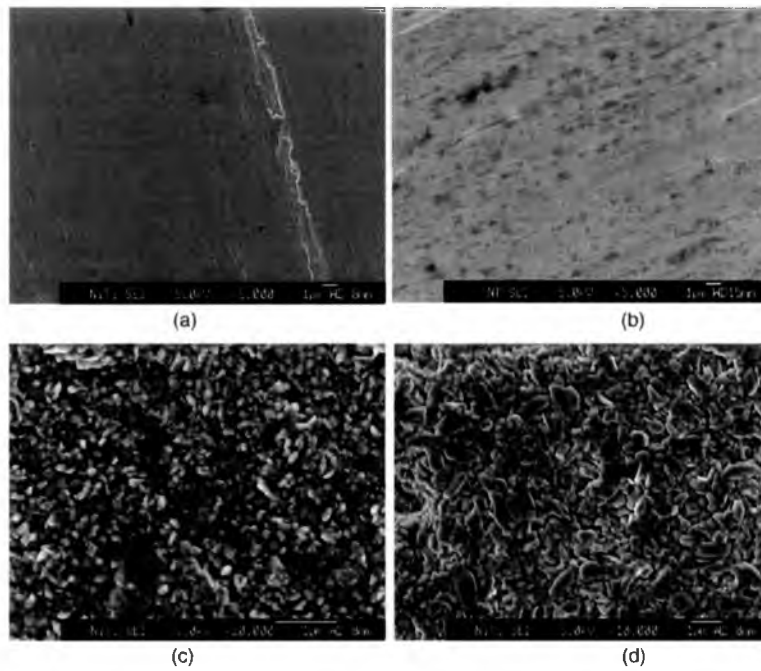
Z praktycznego punktu widzenia istotne jest porównanie struktury powierzchni stopów NiTi pasywowanych w autoklawie i w gotującej się wodzie. Dane literaturowe są tutaj rozbieżne [31,32]. Wyniki badań świadczą o podobnej budowie warstw, jednak wykazują istotne różnice w ilości metalicznego niklu na powierzchni z korzyścią dla warstw spasywowanych w autoklawie. O lepszych efektach pasywacji w autoklawie świadczy fakt, że stosunek metalicznego Ni do niklu zawartego w tlenku niklu wynosi 0,1 a dla pasywacji w gotującej się wodzie stosunek ten wynosi 0,8. Ilość metalicznego niklu, jak i stosunek niklu metalicznego do niklu zawartego w NiO, rośnie z odległością od powierzchni warstwy.

Należy pamiętać, iż ekspozycja stopu NiTi w temperaturze wyższej od temperatury A_f może niekorzystnie wpłynąć na jego właściwości, tj. odzysk kształtu oraz nadsprężystość [31]. Dodatkowo, jakość otrzymanych warstw pasywnych zależy, od jakości użytej pary oraz zawartości tlenu.

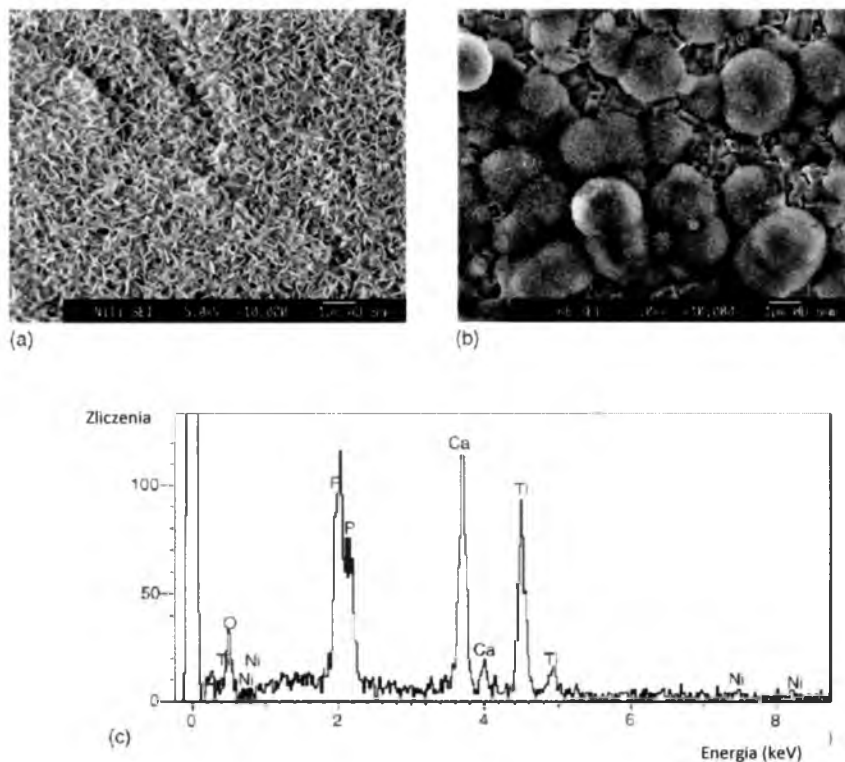
2.2.1.2. Charakterystyka warstw pasywowanych w powietrzu

Warstwy pasywowane na stopach NiTi można również wytwarzać podczas wygrzewania w powietrzu w temperaturze od 300 do 800°C w czasie 1 godz. [34]. Obserwacje mikroskopowe wykazały zmiany morfologii powierzchni dopiero po wyżarzaniu w temperaturze powyżej 300°C (**Rys. 11b-d**). Oznacza to, że warstwa pasywowana, wytworzona w temperaturze 300°C, jest jeszcze bardzo cienka. Warstwy wytworzone w temperaturze 600 i 800°C są grubsze, chropowate i gruboziarniste.

Bioaktywność otrzymanych warstw badano w warunkach *in vitro* w roztworze symulowanych soli fizjologicznych (ang. *simulated body fluid*, SBF) w czasie 14 dni w temperaturze 37°C (**Rys. 12**). Badania te wykazały, iż dla temperatur wygrzewania 300 i 400°C nie doszło do wytworzenia zarodków apatyty. Natomiast na warstwach otrzymanych w 600°C zarodki apatyty wytwarzały się już po 3 dniach ekspozycji, a po 14 dniach tworzyła się ciągła warstwa. W przypadku warstw wytworzonych w 800°C proces zarodkowania apatyty zachodził dopiero po 7 dniach ekspozycji w SBF (**Rys. 12**). Analiza EDX potwierdziła występowanie na powierzchni takich pierwiastków, jak: Ca, P, O, C.



Rys. 11. Morfologia powierzchni próbek NiTi po obróbce termicznej w temperaturach: a) 300°C, b) 400°C, c) 600°C i d) 800°C [34].



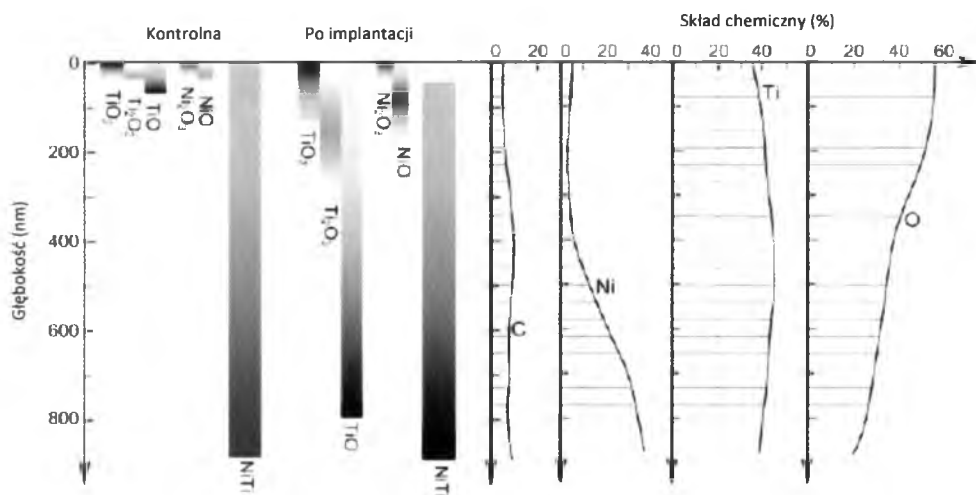
Rys. 12. Morfologia powierzchni warstwy tlenkowej: a) po obróbce cieplnej w 600°C zanurzonej w 1.5 M SBF w czasie 14 dni, b) po obróbce cieplnej w 800°C zanurzonej w 1.5 M SBF w czasie 14 dni i c) analiza EDX [24].

Powstawanie apatytu na powierzchni próbek po obróbce termicznej w wyższych temperaturach jest związane z występowaniem na ich powierzchni anatazu i rutylu. Podobne wyniki badań uzyskano w pracach [35-37].

2.2.1.3. Charakterystyka warstw pasywowanych metodą plazmowej implantacji jonów

Warstwy pasywowane wytwarzano na powierzchni stopu Ni–50,7%at.Ti za pomocą plazmowego osadzania jonów przy napięciu osadzania 50 kV i dawce jonów równej 3×10^{17} atomów/cm² [38]. W celu przebadania powstałej warstwy pasywnej autorzy posłużyli się spektroskopią elektronów Auger’a, rentgenowską spektroskopią fotoelektronów oraz transmisyjną mikroskopią elektronową.

Wyniki tych badań wykazały wysoką koncentrację tlenu na powierzchni wszystkich próbek przy jednoczesnym braku niklu (**Rys. 13**). Wraz ze wzrostem głębokości koncentracja niklu rośnie i osiąga największą wartość na głębokości 1250-1500 nm.



Rys. 13. Profile głębokościowe rozmieszczenia tlenków niklu i tytanu dla próbki NiTi w stanie wyjściowym oraz po pasywacji [38].

Badania XPS wykazały występowanie na powierzchni przed pasywacją: TiO, TiO₂, TiNi jak również NiO i Ni₂O₃. Pasywacja jonowa takiej powierzchni spowodowała powstanie dużej ilości TiO₂ oraz śladowych ilości NiO i Ni₂O₃ [38,39].

Wytworzona jonowo warstwa posiada strukturę amorficzną TiO₂ oraz fazę krystaliczną Ti₁₁Ni₁₄ (identyfikowaną w literaturze, jako Ti₃Ni₄).

Podsumowując, warstwa pasywowana otrzymana metodą plazmowej implantacji jonów jest znacznie grubsza niż warstwy otrzymane w wyniku pasywacji innymi metodami, np. w autoklawie, w wyniku czego będzie ona miała wpływ na efekt pamięci kształtu. Obecność amorficznej fazy TiO_2 na powierzchni takiej warstwy zwiększa jej biokompatybilność oraz funkcjonalność.

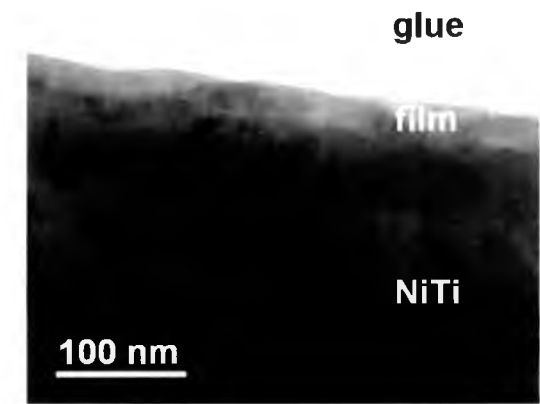
Metodą plazmowej implantacji jonów na powierzchni stopu NiTi osadzano również innego rodzaju pierwiastki, tj. chlor lub fluor [40].

2.2.1.4. Charakterystyka warstw pasywowanych laserowo

W pracy [41] prowadzono pasywację powierzchni stopu NiTi przy użyciu lasera pulsacyjnego Nd: YAG w atmosferze powietrza. Parametry procesu zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Parametry procesu pasywacji stopu NiTi metodą laserową.

Częstotliwość	10 Hz
Czas pulsacji	9 ns
Energia pulsacji	500 mJ
Szerokość wiązki laserowej	11 mm
Szybkość skanowania	0,1 mm/s
Rozbieżność wiązki	3,0 mm



Rys. 14. Obraz TEM przekroju poprzecznego warstwy pasywowanej laserowo [41].

Otrzymana warstwa pasywowana posiadała grubość ok. 25 nm, podczas gdy grubość strefy wpływu ciepła wynosiła około 60 nm (**Rys. 14**). Przy zastosowaniu krótszych czasów pasywacji możliwe jest otrzymanie warstw znacznie cieńszych niż te otrzymane w wyniku pasywacji termicznej.

Metodą XPS stwierdzono na powierzchni próbki po pasywacji obecność tlenków tytanu: Ti_2O_3 oraz TiO . Odnotowano również niewielkie ilości metalicznego niklu oraz Ni_2O_3 , zarówno w próbce po polerowaniu jak i po pasywacji.

Odporność korozyjna otrzymanych warstw została przebadana w roztworze Hank'a o $pH = 7,4$ w temperaturze $37^\circ C$. Otrzymane parametry odporności korozyjnej zestawiono w **Tabela 2** [42]. Próbka Y o zabarwieniu żółtym posiadała cieką warstwę pasywną o grubości kilku nm, natomiast próbka P w kolorze purpurowym - rzędu kilkuset μm .

Tabela 2. Charakterystyka próbek NiTi wyjściowych oraz po pasywacji laserowej

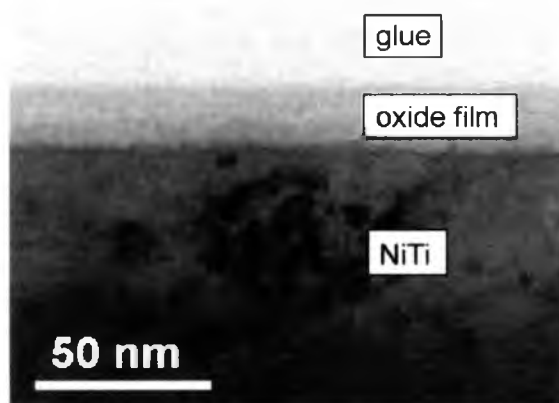
	Kolor	R_a [nm]	Stosunek atomowy Ni/Ti	R_p [$M\Omega\ cm^2$]	E_{kor} [mV] vs. NEK	j_{kor} [$\mu A\ cm^{-2}$]	E_{wzr} [mV] vs. NEK
Wyjściowy NiTi	Szary	1,02	0,30	0,26	-354	2,0	>1500
Próbka Y	Żółty	12,5	0,17	4,10	-327	0,13	>1500
Próbka P	Purpurowy	64,8	-	1,60	-270	0,34	250

Podsumowując można stwierdzić, że pasywując powierzchnię stopu NiTi przy użyciu lasera otrzymywane są cienkie warstwy tlenków w kolorze złota, cechujące się dobrą odpornością korozyjną. Atomowy stosunek Ni/Ti został zredukowany od wartości 0,30 dla próbki polerowanej do wartości 0,17 dla próbki po pasywacji, co korzystnie wpłynęło na zmniejszenie toksyczności stopu. Warstwa pasywowana wytworzona na powierzchni składa się głównie z tlenków tytanu z niewielką ilością metalicznego niklu i tlenku niklu.

2.2.1.5. Charakterystyka warstw pasywowanych metodami elektrochemicznymi

Autorzy prac [43,44] poddali pasywacji elektrochemicznej komercyjny stop NiTi. Proces galwanostaticznego utleniania prowadzony był w 1 M roztworze kwasu octowego, przy gęstości prądowej $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ w czasie 1 godz.

Wytworzone warstwy są wolne od pęknięć i o równomiernej grubości wynoszącej $20 \pm 1 \text{ nm}$. Metoda HRTEM wykazała (**Rys. 15**), że wytworzona warstwa ma strukturę amorficzną [43].



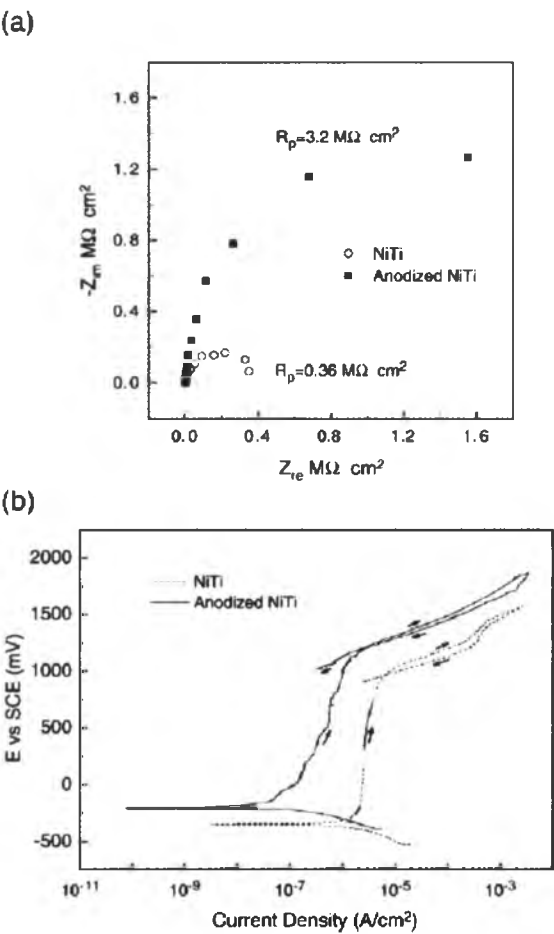
Rys. 15. Obraz TEM przekroju poprzecznego warstwy otrzymanej w procesie elektrochemicznym [43].

Pasywacja spowodowała wzrost chropowatości powierzchni. Współczynnik rozwinięcia powierzchni wzrósł od wartości 1,02 dla próbki polerowanej do wartości 1,45 dla próbki pasywowanej. Pomiary XPS wykazały, iż stosunek atomowy Ni/Ti uległ, w wyniku pasywacji, znacznemu obniżeniu (**Tabela 3**). Dla próbki polerowanej wynosił on 0,30, natomiast dla próbki pasywowanej już 0,04, co stanowi najniższą odnotowaną wartość dla warstw pasywowanych. Na powierzchni warstwy pasywowanej stwierdzono obecność TiO_2 , którego zawartość gradientowo malała wraz ze wzrostem głębokości, aż do materiału podłoża. W miejscu oddziaływania warstwy pasywowanej z podłożem, identyfikowano głównie Ti_2O_3 ($\text{TiO} + \text{TiO}_2$). Przy powierzchni warstwy rejestrowano obecność śladowych ilości Ni_2O_3 . Na powierzchni odnotowano ponadto obecność węgla, który może pochodzić z roztworu użytego do pasywacji.

Tabela 3. Zawartość pierwiastków (%at.) na powierzchni próbki NiTi po polerowaniu mechanicznym oraz po anodowaniu [43].

	C	O	Ti	Ni	Ni/Ti
Wyjściowy NiTi	45,60	39,16	11,76	3,48	0,30
Anodowany NiTi	55,30	34,98	9,45	0,36	0,04

Badania odporności korozyjnej przeprowadzono w roztworze Hank’a o pH = 7,4, w temperaturze 37°C z zastosowaniem metody elektrochemicznej spektroskopii impedancji (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) oraz cyklicznej polaryzacji (**Rys. 16**). Opór polaryzacji dla próbki pasywowanej wzrósł trzykrotnie w stosunku do oporu polaryzacji na surowej próbce.



Rys. 16. Widma EIS otrzymane przy potencjale otwartego obwodu a) oraz krzywe cyklicznej polaryzacji b) [44].

Z krzywej polaryzacji otrzymano charakterystyczne parametry, świadczące o dobrej odporności korozyjnej otrzymanych warstw (**Tabela 4**).

Tabela 4. Charakterystyka wyjściowych próbek NiTi oraz po anodowaniu ($j_a = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, $t_a = 1 \text{ h}$) [44].

	Kolor	Grubość warstwy tlenkowej [nm]	R_a [nm]	Stosunek Ni/Ti	R_p [$\text{M}\Omega \text{ cm}^2$]	E_{kor} [mV] vs. NEK	j_{pas} [$\mu\text{A cm}^{-2}$]
Wyjściowy NiTi	Szary	<10	1,02	0,30	0,36	-354	2,1
Anodowany NiTi	Żółty	20-25	1,45	0,04	3,20	-208	0,2

Elektrochemiczną pasywację można przeprowadzić w innych środowiskach takich, jak: H_2SO_4 [45] lub CH_3OH [46], w wyniku, których otrzymuje się warstwy pasywne o równie dobrych parametrach odporności korozyjnej.

2.2.1.6. Charakterystyka warstw pasywowanych metodami zol – żel

Autorzy prac [47-49] przeprowadzili szczegółową charakterystykę warstwy tlenkowej na stopie NiTi, otrzymanej metodą zol–żel w roztworze zawierającym $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ lub $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

Po wyżarzeniu w temperaturze $500^\circ\text{C}/1 \text{ h}$, w wytworzonych warstwach identyfikowano tlenek TiO_2 . Otrzymane warstwy pasywowane posiadały grubość ok. 200 nm. Współczynnik chropowatości tych warstw wynosił 3,9 nm, co jest relatywnie niską wartością w porównaniu do powierzchni polerowanej mechanicznie – 5,0 nm [47]. Chropowatość otrzymanych warstw poprawia adhezję komórek, co sprawia, że implant wykazuje dobrą osteointegrację. Ponadto chropowatość tego rzędu korzystnie wpływa na adsorpcję protein na powierzchni implantu, co zmniejsza możliwość osadzania się płytek krwi na jego powierzchni.

Testy korozyjne przeprowadzone w roztworze Tyrode’a w temperaturze 37°C wykazały, że potencjał przebicia dla otrzymanej warstwy pasywnej wyniósł 760 mV, czyli o 200 mV więcej niż w przypadku próbki wyjściowej. Prąd przebicia był relatywnie mniejszy.

Dodatkowo przeprowadzono badania *in vitro* przy użyciu krwi w celu zbadania stopnia koagulacji na powierzchni stopu. Po godzinnej inkubacji w roztworze PRP (ang. *platelet-rich-plasma*) na powierzchni próbki wyjściowej stwierdzono dużą adhezję płytek krwi oraz formy parapodialne, czego nie obserwowano w przypadku próbek

pasywowanych. Świadczy to o dobrej biokompatybilności otrzymanych warstw pasywowanych.

Podsumowując można stwierdzić, że otrzymane metodą zol-żel warstwy pasywowane są relatywnie grube, o stosunkowo małej chropowatości, pozbawione pęknięć i cechują się bardzo dobrą biokompatybilnością. Zastosowanie dodatkowej niskotemperaturowej obróbki cieplnej w atmosferze pary wodnej pozwala na otrzymanie warstwy pasywowanej o strukturze anatazu. Powłoki te cechują się trochę lepszą odpornością korozyjną w porównaniu do stopu w stanie wyjściowym. Metoda ta pozwala na zminimalizowanie obecności jonów niklu w obrębie powierzchni.

2.2.2. Charakterystyka warstw azotowanych

2.2.2.1. Charakterystyka warstw azotowanych metodą PIRAC

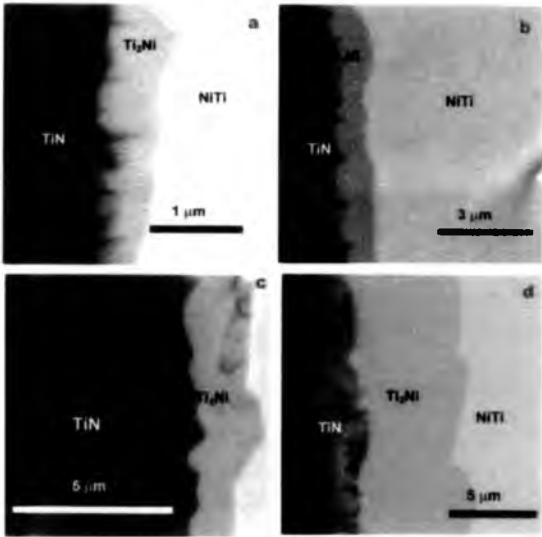
Warstwy azotowane na próbkach NiTi można wytworzyć metodą PIRAC [50]. Otrzymane tą metodą, w atmosferze wysoce reaktywnego gazu w temperaturze 900°C w czasie 6 h oraz w 1000°C w przedziale czasowym 0,5 – 5 h, warstwy posiadają dwuwarstwowy charakter - na powierzchni obecny jest azotek tytanu a następnie warstwa pośrednia w postaci fazy międzymetalicznej Ti_2Ni (**Rys. 17**). Grubość warstw utworzonych z TiN i Ti_2Ni zależy od parametrów użytej obróbki. (**Tabela 7**).

Otrzymane warstwy cechują się małą porowatością, dużą jednorodnością i dobrą przyczepnością do podłoża. Mikrotwardość otrzymanych warstw wynosiła od 4 do 18 GPa (**Tabela 5**). Dla porównania mikrotwardość podłoża ze stopu NiTi wynosi 2 GPa.

Badania odporności korozyjnej w roztworze Ringer'a [51] wykazały, że najkorzystniejsze wartości potencjału korozyjnego są obserwowane dla warstw wytworzonych w temperaturze 900°C/6 h oraz 1000°C/0,5 h. Potencjał przebicia dla próbki po azotowaniu w temperaturze 900°C w czasie 6 h wyniósł 0,60 V. Natomiast dla próbki po azotowaniu w temperaturze 1000°C warstwy nie udało się przebić (**Tabela 6**). Krzywe polaryzacji posiadają szerokie pętle histerezy, co świadczy o bardzo wolnej repasywacji. Przeprowadzone pomiary ilości uwalnianego niklu i tytanu do środowiska roztworu korozyjnego po azotowaniu metodą PIRAC nie wykazały w roztworze nawet śladowych ilości niklu i tytanu (**Tabela 7**).

Tabela 5. Charakterystyka warstwy azotkowej oraz podwarstwy składającej z Ti₂Ni, otrzymanych w różnych warunkach azotowania [50].

Parametr	Warunki azotowania PIRAC									
	900 ^o C					1000 ^o C			1050 ^o C	1100 ^o C
	0,5 h	1,5 h	3 h	6 h	0,5 h	1 h	5 h	24 h	10 h	
Grubość podwarstwy Ti ₂ Ni [μm]	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,8	1,0	1,5	5,5	
Grubość warstwy TiN [μm]	< 0,1	0,3	0,5	0,8	0,25	0,4	0,9	5,0	2,5	
Mikrotwardość Knoop’a (25 g) [Gpa]	4,3	6,2	9,5	11,8	5,8	8,9	18,1	23,8	23,4	



Rys. 17. Obraz SEM przekrojów poprzecznych warstw azotowanych metodą PIRAC otrzymanych w temperaturze: a) 900°C/6 h, b) 1000°C/5 h, c) 1050°C/24 h i d) 1100°C/10 h [50].

Tabela 6. Charakterystyczne parametry odporności korozyjnej, wyznaczone w badaniach elektrochemicznych, dla próbek wyjściowych NiTi oraz warstw wytworzonych po różnych temperaturach azotowania [51], gdzie: p.d. – pomiary potencjodynamiczne, p.s. – pomiary potencjostatyczne.

NiTi		E_{kor} [V]	E_{pb} [V]		E_{rep} [V]	$j_a(0,25 V)$ [$\mu A\ cm^{-2}$]	
			p.d.	p.s.		p.d.	p.s.
Wyjściowy NiTi		-0,43	+0,28	+0,39	-0,05	3,0	0,07±0,08
PIRAC, 900 ^o C	0,5 h	-0,20	+0,54	-	-0,27	1,1	-
	1,5 h	-0,13	+0,57	+0,6	-0,27	0,2	0,01
	3 h	-0,04	+0,60	-	-0,06	0,09	-
	6 h	-0,01	Brak przebicia	-	Brak przebicia	<0,09	-
PIRAC, 1000 ^o C	1 h	-0,03	Brak przebicia	Brak przebicia	Brak przebicia	0,1	0,01

Tabela 7. Stężenie jonów Ti oraz Ni uwolnionych do roztworu z powierzchni próbki wyjściowej NiTi oraz azotowanej, po czasie 400 h ekspozycji w roztworze Ringer’a w temperaturze 37°C [51].

Materiał	Stężenie jonów metalu, mg cm ⁻²	
	Ti	Ni
Wyjściowy NiTi	0,012	0,011
Azotowany NiTi (1000°C,1 h)	Nie wykrywalny	Nie wykrywalny

Podsumowując można stwierdzić, że metodą PIRAC uzyskuje się jednolite warstwy o małej porowatości, których grubość i mikrotwardość można sterować poprzez zmianę parametrów azotowania. Warstwy te cechuje dobra przyczepność do podłoża oraz wysoka odporność korozyjna. Otrzymane warstwy zapobiegają uwalnianiu jonów niklu do środowiska organizmu ludzkiego.

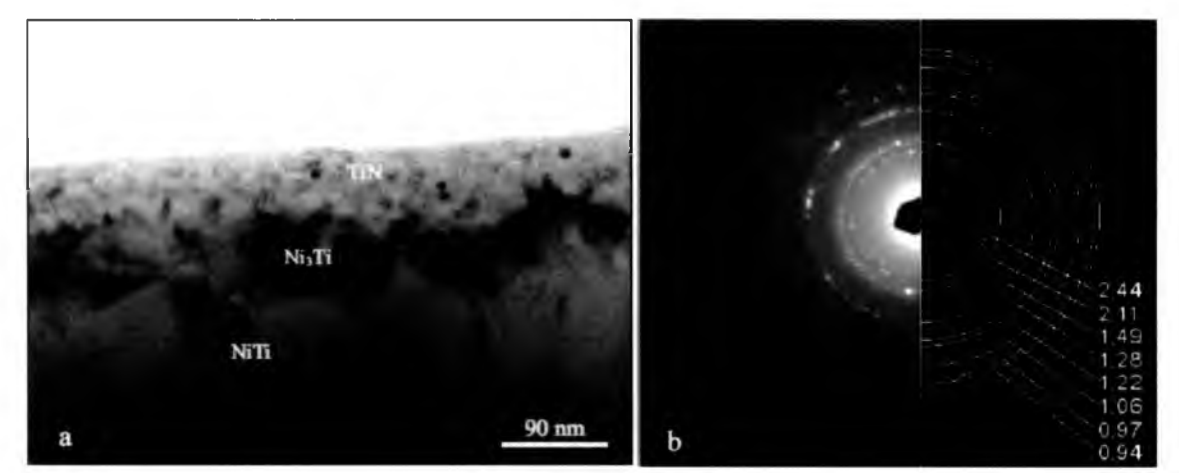
2.2.2.2. *Charakterystyka warstw azotowanych jarzeniowo*

Do wytwarzania warstw azotkowych stosuje się również techniki wyładowań jarzeniowych [52]. Charakterystykę warstw wytworzonych tą metodą, na stopie NiTi o właściwościach nadsprężystych, zamieszczono w **Tabela 8**. Grubość warstwy azotowanej wzrasta wraz z czasem procesu azotowania i wynosi np. około 6,22 nm dla 300°C/ 10 min a po 1 h w tej samej temperaturze już 47,4 nm. Dodatkowo dla próbki po azotowaniu w temperaturze 400°C odnotowano obecność warstwy pośredniej Ni₃Ti oraz cienkiej warstwy TiO₂ (ok. 0,3 nm), która utworzyła się na warstwie azotowanej przy temperaturze 350°C. Strukturę warstwy otrzymanej w temperaturze 400°C pokazano na **Rys. 18**.

Tabela 8. Charakterystyka strukturalna powierzchni stopu NiTi po procesie azotowania jarzeniowego, otrzymana metodą reflektometrii rentgenowskiej [52].

Parametry procesu azotowania	Faza	Grubość [nm]	Chropowatość powierzchni [nm]	Gęstość [g cm ⁻³]
300°C / 10 min.	NiTi	-	0,81	5,86
	TiN	6,22	4,1	5,08
300°C / 1 h	NiTi	-	7,6	5,91
	TiN	47,4	2,4	4,46
300°C / 1 h, chłodzenie w H ₂ O	NiTi	-	26,4	6,08
	TiN	64,6	9,5	4,63
350°C / 10 min	NiTi	-	1,55	5,25
	TiN	23,1	1,19	4,65
	TiO ₂	0,26	0,96	2,52
400°C / 5 min.	NiTi	-	1,3	5,96
	Ni ₃ Ti	35,2	9,2	4,49
	TiN	62,5	1,7	5,05

W tym przypadku grubość warstwy pośredniej oszacowano na 39 nm a warstwy TiN na 68 nm. Wierzchnia warstwa azotowana cechuje się małą chropowatością. Znacznie większa chropowatość występuje pomiędzy warstwą wierzchnią a warstwą pośrednią. Otrzymana warstwa TiN ma charakter nanokrystaliczny. Analiza chemiczna przeprowadzona metodą EDS, w obszarze przypowierzchniowym, nie wykazała obecności niklu.



Rys. 18. Mikrostruktura przekroju poprzecznego warstwy azotowanej w temp. 400°C a) oraz obraz dyfrakcyjny warstwy b) [52].

Wyniki badań korozyjnych w roztworze Tyrode'a zestawiono w **Tabeli 9**. Warstwy otrzymane podczas azotowania w temperaturze 400°C/5 min. cechują się najwyższym potencjałem obwodu otwartego, natomiast najwyższy potencjał przebicia wykazują warstwy wytworzone w temperaturze 350°C/10 min.

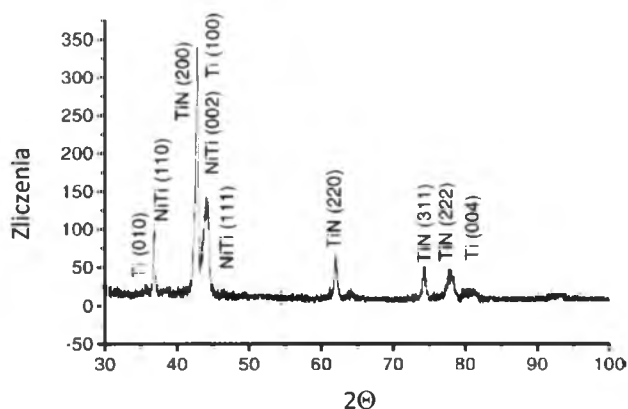
Tabela 9. Parametry odporności korozyjnej, w roztworze Tyrode'a, stopu NiTi po procesie azotowania, wyznaczone na podstawie krzywych polaryzacji, otrzymanych metodą potencjodynamiczną [52].

Parametry procesu azotowania	E_{kor} [V]	E_{pb} [V]	j_{pb} [mA cm ⁻²]
300°C / 10 min	-0,365	2,39	7,48
300°C / 1 h	-0,455	2,41	12,29
300°C / 1 h, chłodzenie w H ₂ O	-0,394	2,36	13,48
350°C / 10 min	-0,321	3,24	37,1
400°C / 5 min	-0,80	2,10	-

Proces niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego zapewnia, więc wytworzenie cienkich warstw azotkowych o bardzo wysokiej odporności korozyjnej, możliwych do zaakceptowania w zastosowaniach medycznych. Podczas azotowania w temperaturze 400°C wytwarza się warstwa pośrednia Ni₃Ti. Nie stwierdzono natomiast występowania warstwy pośredniej złożonej z Ti₂Ni, która tworzy się wyższych temperaturach azotowania (600-800°C) [53].

2.2.2.3. Charakterystyka warstw azotowanych laserowo w atmosferze azotu

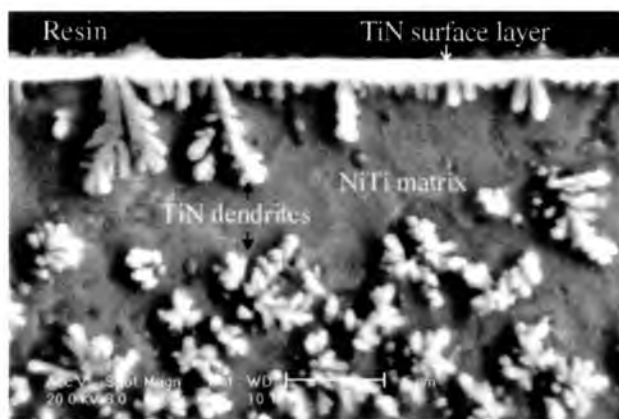
Azotowanie powierzchni stopów NiTi można przeprowadzić w atmosferze azotu przy użyciu lasera Nd-YAG. Parametry procesu wynosiły: 500 W, 2 mm wiązka laserowa, 5mm s⁻¹ szybkość skanowania [54]. W wytworzonych warstwach stwierdzono obecność czystego tytanu oraz TiN (**Rys. 19**).



Rys. 19. Dyfraktogram zarejestrowany z powierzchni stopu NiTi po pasywacji laserowej [54].

Wytworzona warstwa TiN ma grubość około 2 μm . Pod warstwą TiN występują dendrytyczne wydzielania TiN, które uformowały się wyniku reakcji pomiędzy stopionym tytanem a gazowym azotem (**Rys. 20**).

Skład chemiczny powierzchni po polerowaniu mechanicznym oraz wytworzonej warstwy zamieszczono w **Tabeli 10** [55]. Na powierzchni próbki po azotowaniu dominowały takie pierwiastki, jak: tytan, azot, węgiel i tlen. Obecność azotu związana jest z występowaniem TiN na prawie całej powierzchni badanych próbek. Wykryty na powierzchni TiN tlen nie występuje w głębi warstwy. Występowanie węgla na powierzchni badanego materiału wiąże się z zanieczyszczeniem atmosfery podczas procesu azotowania. Na powierzchni nie wykryto natomiast obecności niklu, co jest kluczowe ze względu na zastosowanie w środowisku organizmu ludzkiego.



Rys. 20. Mikrostruktura przekroju poprzecznego stopu NiTi po pasywacji laserowej (obraz SEM) [54].

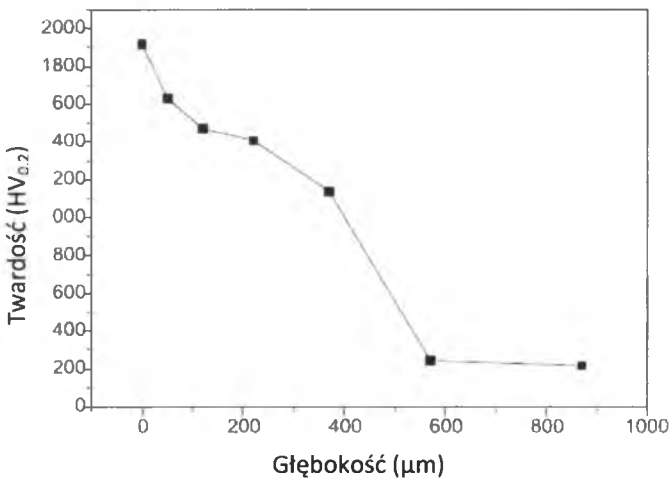
Tabela 10. Zawartość procentowa pierwiastków w warstwie azotowanej po czasie 30 min jej nanoszenia laserowego w atmosferze argonu, określona metodą XPS [55].

Próbka	Pierwiastki	Atomowa zawartość pierwiastków [%]	Energia wiązania głównych komponentów [eV]	Atomowa zawartość głównych komponentów [%]
LGN Ti	Ti _{2p}	35,6	454,84	77,15
	N _{1s}	34,8	396,98	89,40
	O _{1s}	19,9	531,97	54,60
	C _{1s}	9,7	281,85	67,70
MP Ti	Ti _{2p}	65,0	454,24	56,47
	O _{1s}	30,0	530,35	62,86
	C _{1s}	5,0	284,56	55,44

Mikrotwardość warstw azotowanych różniła się w zależności od parametrów procesu azotowania i mieściła się w przedziale 800-2000 HV [56].

Przeprowadzając badania korozyjne w roztworze Hank’a w temperaturze 37°C, zbadano również ilość uwalnianego niklu z powierzchni do roztworu. Stwierdzono, że w wyniku azotowania, ilość uwalnianego niklu spadła w porównaniu do próbki nieazotowanej.

Otrzymana warstwa azotowana wykazuje bardzo dobrą przyczepność do podłoża. Ponadto cechuje się dużą mikrotwardością (**Rys. 21**), chemiczną stabilnością oraz małą grubością. Nie zaobserwowano też żadnych pęknięć na całej jej długości.



Rys. 21. Profil twardości próbek ze stopu NiTi po azotowaniu laserowym [56].

2.2.2.4. Charakterystyka warstw azotowanych metodą implantacji jonów

Kolejną metodą zastosowaną do wytwarzania na powierzchni stopu NiTi, warstw azotkowych jest implantacja jonów. W przypadku tej metody właściwości utworzonej warstwy wierzchniej zależą głównie od zastosowanego podczas implantacji napięcia [57-60]. Zwiększając napięcie z 5 do 20 kV uzyskuje się ponad trzykrotny wzrost twardości warstw oraz znaczny wzrost właściwości sprężystych (**Tabela 11**). Równocześnie obserwuje się znaczną poprawę odporności na korozję (**Tabela 12**). Podobnie jest z właściwościami trybologicznymi. Warstwy wytworzone przy niższych napięciach procesu wykazują słabą adhezję warstwy do podłoża dla niższych wartości napięcia implantacji (5 kV). Problem ten znika przy zastosowaniu wyższych wartości napięcia [60].

Tabela 11. Twardość oraz moduł Young’a dla warstw azotowanych wytworzonych metodą implantacji jonów [59].

Napięcie [kV]	5	15	20	Próbka wyjściowa
Twardość [GPa]	9,41	23,97	29,21	3,55
Moduł Young’a [GPa]	117,32	263,21	276,66	85,60
H/E	0,080	0,091	0,105	0,04

Tabela 12. Parametry odporności korozyjnej stopu NiTi po azotowaniu metodą implantacji jonów przy różnych napięciach, wyznaczone metodą potencjodynamiczną w roztworze SBF w temp. 37° [58].

Napięcie implantacji [kV]	E_{kor} [V]	R_p [$\Omega\text{ cm}^{-2}$]	j_{kor} [A cm^{-2}]
5	-0,310	$5,861 \times 10^4$	$8,803 \times 10^{-8}$
15	-0,294	$2,822 \times 10^6$	$2,885 \times 10^{-9}$
20	-0,194	$1,936 \times 10^6$	$1,616 \times 10^{-9}$

Wytworzone metodą implantacji jonów warstwy azotowane poprawiają biokompatybilność stopów NiTi. Badania XPS wykazały brak obecności niklu na powierzchniach warstw, niezależnie od napięcia implantacji jonów.

W pracy [57] dokonano również porównania właściwości stopów NiTi, na których metodą implantacji jonów wytworzono warstwy węglowe, azotkowe i tlenkowe.

W przypadku nawęglania i azotowania obserwuje się poprawę właściwości mechanicznych oraz chemicznych, natomiast w przypadku pasywowania - biokompatybilności i stabilności chemicznej.

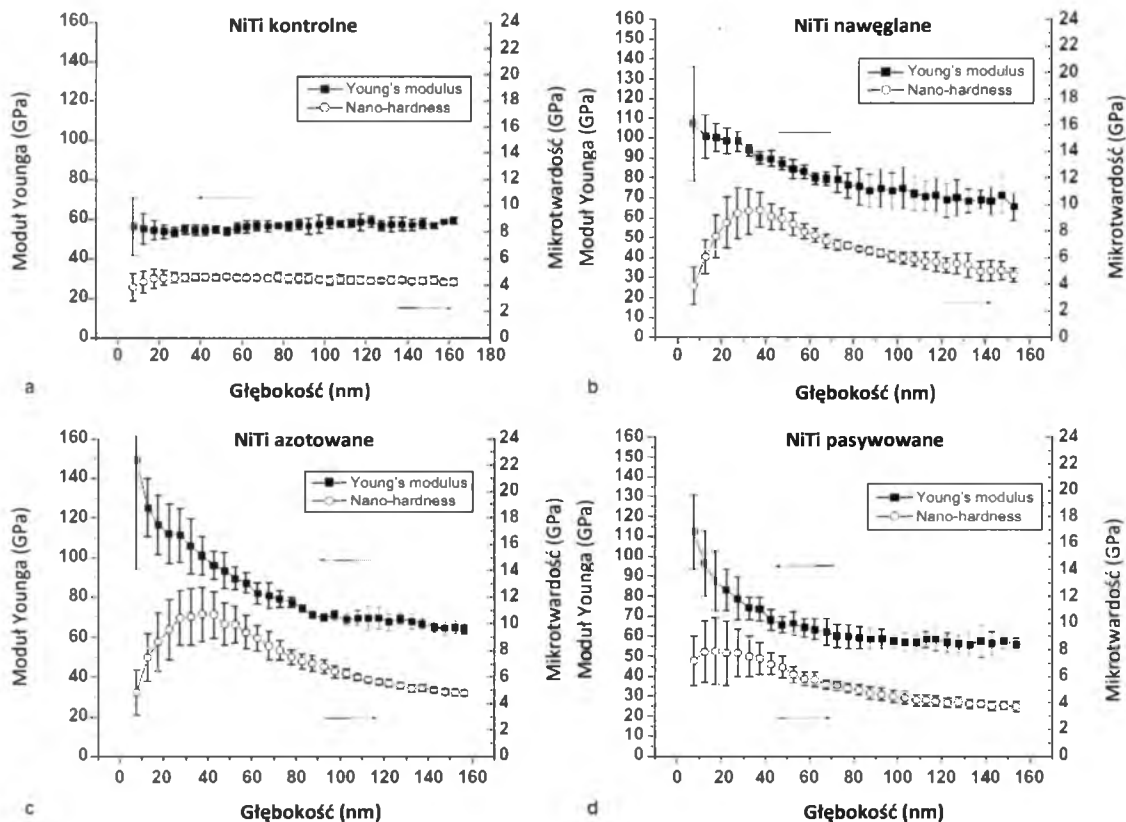
Najkorzystniejszymi parametrami odporności korozyjnej w roztworze SBF cechuje się warstwa pasywowana (**Tabela 13**). W przypadku warstwy nawęglanej stwierdzono bardziej anodową wartość potencjału korozyjnego w stosunku do warstwy azotowanej, która z kolei cechuje się wyższym potencjałem przebicia. Ustalono również, iż po badaniach potencjodynamicznych, koncentracja jonów niklu w roztworze SBF wyznaczona metodą ICP-MS (ang. *inductively coupled plasma mass spectrometry*) jest najmniejsza w przypadku warstw nawęglanych, a następnie azotowanych i pasywowanych (**Tabela 14**).

Tabela 13. Zestawienie kluczowych parametrów odporności korozyjnej dla modyfikowanych powierzchni stopu NiTi, uzyskanych w roztworze SBF w klasycznych badaniach elektrochemicznych [57].

Parametr	Próbka			
	Polerowana	Nawęglana	Azotowana	Pasywowana
E_{kor} [mV]	-231	-114	-163	-106
E_{pb} [mV]	272	1170	1120	855

Tabela 14. Koncentracja jonów Ni w roztworze SBF wyznaczona metodą ICP-MS po badaniach potencjodynamicznych, przeprowadzonych na modyfikowanych powierzchniach stopu NiTi [57].

Koncentracja jonów Ni [ppm]	Próbka			
	Kontrolna	Nawęglana	Azotowana	Pasywowana
	865	24,4	31,2	36,2



Rys. 22. Twardość i moduł Young'a dla stopu NiTi: a) próbka kontrolna, b) próbka nawęglana, c) próbka azotowana i d) próbka pasywowana [58].

Badania mikroćwardości oraz modułu Young'a wykazały, iż najlepszymi wartościami cechowała się warstwa azotowana, następnie nawęglana oraz pasywowana (Rys. 22).

2.2.3. Charakterystyka warstw Al_2O_3 wytworzonych metodą mikro – łukowego utleniania

Powłokę Al_2O_3 osadzono na stopie Ti-50,8% Ni [61-63] metodą mikro-łukowego utleniania (ang. *micro-arc oxidation*). Proces utleniania przeprowadzono w roztworze zawierającym $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ glinianu sodu oraz 1 g L^{-1} fosfinianu wapnia, przy napięciu 400 V w czasie od 10 do 60 min. Podczas utleniania temperatura roztworu była stała i wynosiła 35°C .

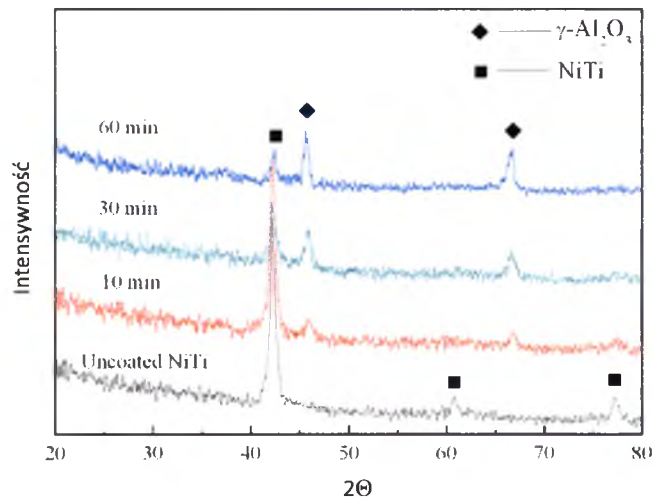
W wyniku tego procesu na powierzchni stopu utworzyła się cienka, krystaliczna powłoka ceramiczna złożona z $\gamma - Al_2O_3$ (Rys. 23).

Analiza EDS wykazała występowanie głównie takich pierwiastków, jak: Al, O, Ni, Ti oraz P, o atomowej koncentracji równej odpowiednio: 26,98 %, 65,31 %, 3,33 % oraz

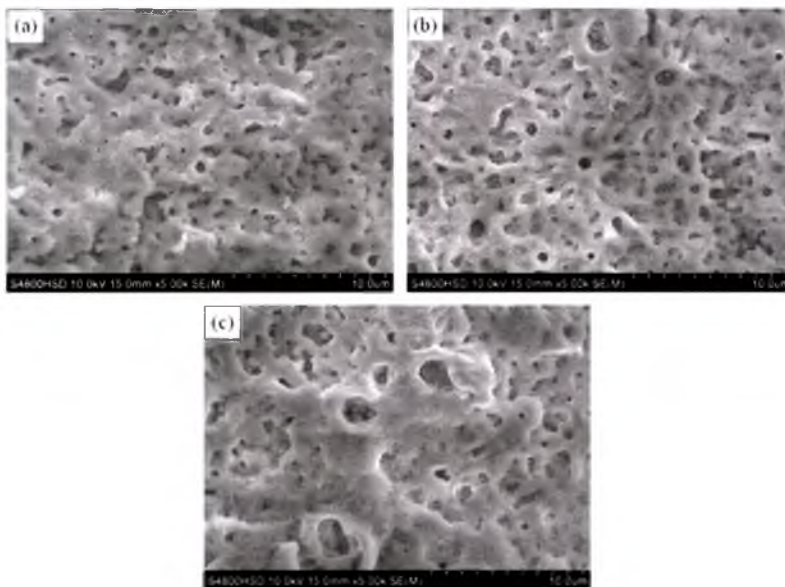
0,72 %. Koncentracja tytanu i niklu w otrzymanej warstwie jest znacznie niższa niż w materiale macierzystym [62].

Otrzymane warstwy są chropowate i zawierają równomiernie rozmieszczone mikropory, których liczba maleje a wielkość rośnie wraz ze wzrostem czasu utleniania (**Rys. 24**).

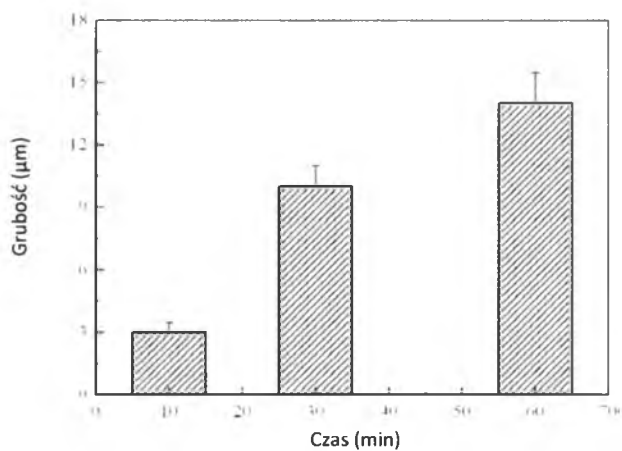
W miarę wydłużania czasu utleniania odnotowano także wzrost grubości otrzymanej warstwy ceramicznej (**Rys. 25**).



Rys. 23. Dyfraktogramy warstw Al_2O_3 wytworzonych na podłożu NiTi metodą mikro – łukowego utleniania po różnych czasach utleniania [61].



Rys. 24. Morfologia powierzchni warstw Al_2O_3 wytworzonych na podłożu NiTi metodą mikro – łukowego utleniania po różnych czasach utleniania [min]: a) 10, b) 30 i c) 60 [62].



Rys. 25. Grubość warstw Al_2O_3 wytworzonych na podłożu NiTi metodą mikro – łukowego utleniania po różnych czasach utleniania [62].

Otrzymane wyniki badań korozyjnych w roztworze Hank’a w temperaturze 37°C wskazują, iż warstwy wytworzone na podłożu NiTi metodą mikro – łukowego utleniania cechują się lepszą odpornością korozyjną w stosunku do macierzystego materiału (**Tabela 15**). Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że w wyniku powierzchniowej modyfikacji na drodze mikro – łukowego utleniania dla zastosowanych czasów utleniania od 10 do 60 min uzyskuje się wartości gęstości prądu korozyjnego o dwa rzędy wielkości mniejsze ($10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$) w porównaniu do stopu NiTi ($10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$). Ponadto ze wzrostem czasu utleniania parametry odporności korozyjnej wytwarzanych warstw ulegają poprawie. Najbardziej anodową wartość $E_{\text{kor}} = -289 \text{ mV}$ i najmniejszą wartość $j_{\text{kor}} = 3,24 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ wyznaczono dla warstwy otrzymanej po najdłuższym czasie utleniania.

Tabela 15. Potencjał korozyjny i gęstość prądu korozyjnego dla warstw Al_2O_3 wytworzonych na podłożu NiTi metodą mikro – łukowego utleniania po różnych czasach utleniania, wyznaczone w pomiarach potencjodynamicznych w roztworze Hank’a [63].

Czas utleniania [min]	E_{kor} [V]	j_{kor} [A cm^{-2}]
Próbka wyjściowa NiTi	-0,346	$2,20 \times 10^{-7}$
10	-0,316	$4,18 \times 10^{-9}$
30	-0,314	$4,02 \times 10^{-9}$
60	-0,289	$3,24 \times 10^{-9}$

Po trzech tygodniach inkubacji próbek w roztworze Hank'a dokonano pomiaru ilości uwolnionych jonów niklu do roztworu. Dla próbki wyjściowej zawartość niklu wynosiła 84,9 ppm a dla próbki z powłoką Al_2O_3 (60 min utleniania) już tylko 12,3 ppm. Widać więc, iż otrzymane powłoki ceramiczne wykazują właściwości ochronne, natomiast nie blokują całkowicie przedostawania się jonów niklu z podłoża NiTi do roztworu.

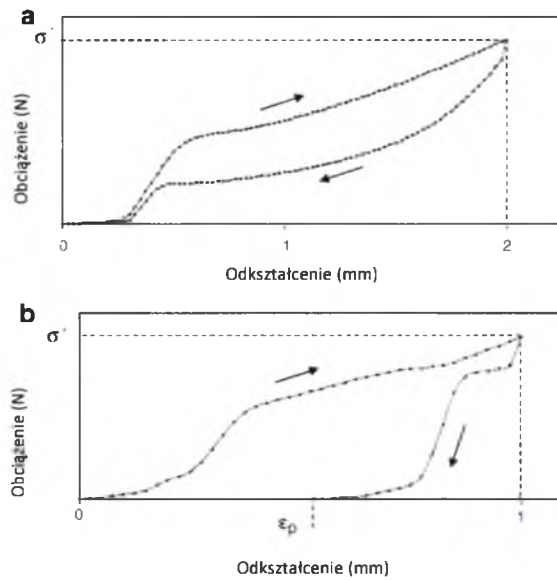
2.2.4. Charakterystyka warstw krzemionkowych wytworzonych metodą zol – żel

Warstwy krzemionkowe osadzano przy zastosowaniu dwóch technik: 1 – sferycznych, mezoporowych mikrocząsteczek krzemu oraz 2 – cząstek silicalite-1 [64].

W przypadku pierwszej techniki otrzymano porowate multiwarstwy o całkowitej grubości ok. 7 μm . Pomiedzy warstwami, w niektórych obszarach, doszło do cementacji. Ponadto w warstwie można było zauważyć wyizolowane, równomiernie rozmieszczone mikrocząsteczki krzemu.

W wyniku zastosowania drugiej metody otrzymano warstwy o dużym rozwinięciu powierzchni. Wpływ na strukturę warstw posiadał sposób przygotowania powierzchni. Na próbkach polerowanych mechanicznie stwierdzono obecność zorientowanych, wyizolowanych cząsteczek zeolitu. Występowanie tego rodzaju cząstek wiąże się z mniejszą chropowatością powierzchni.

W celu zbadania stopnia adhezji otrzymanych warstw do podłoża przeprowadzono eksperyment odzysku kształtu. W przypadku większości badanych próbek można było zaobserwować ich powrót do pierwotnego kształtu - jedynie próbka po kalcynowaniu wykazywała stałą deformację (**Rys. 26**). Podczas zginania zachodził proces łuszczenia się warstwy (**Rys. 27**).



Rys. 26. Krzywe odzysku kształtu dla próbki NiTi z warstwą krzemionkową: a) wykazującej całkowity odzysk kształtu i b) wykazującej częściowy odzysk [64].



Rys. 27. Obraz próbki NiTi pokrytej warstwą krzemionkową [64].

Przeprowadzone badania biokompatybilności wykazały, w przypadku warstw krzemionkowych wytworzonych metodą żół – żel, silną osteointegrację kości [65,66].

2.2.5. Charakterystyka warstw polimerowych wytworzonych metodą elektroosadzania

W wyniku elektroosadzania na powierzchni stopu NiTi wytwarzane były różne warstwy polimerowe, jak polipropylen [67], poli(etylen glikol) [68] itp.

Autorzy pracy [69] jako obiektu badań użyli stopu NiTi, na który nanieśli kilka następujących po sobie cienkich warstw polietyloiminy (PEI) oraz heparyny (HP). Wykazano, że 10-krotna bimolekularna warstwa PEI/HP całkowicie pokrywa powierzchnię stopu NiTi.

Badania odporności korozyjnej otrzymanego materiału w standardowym roztworze chlorku sodu w temperaturze 37°C wykazały, iż wartość potencjału korozyjnego dla wytworzonej warstwy jest znacznie wyższa niż dla próbki wyjściowej (**Tabela 16**). Potencjały przebicia dla warstwy polimerowej oraz podłoża wynoszą odpowiednio 1643,8 oraz 1548,5 mV.

Tabela 16. Wybrane parametry odporności korozyjnej, otrzymane potencjodynamicznej charakterystyce anodowego zachowania warstwy polietyloiminy z zabudowaną heparyną na podłożu NiTi [69].

Próbka	E_{kor} [mV]	E_{pb} [mV]
NiTi bez warstwy	722,2	1548,5
NiTi z warstwą PEI/HP	1289,0	1643,8

Przeprowadzono również badania krzepliwości krwi w kontakcie z implantem wykonanym ze stopu NiTi pokrytym warstwą PEI/HP. Uzyskane wyniki wykazały, że dla surowej próbki krzywa krzepliwości rejestrowana przez 30 min wzrasta szybciej niż dla próbki zabezpieczonej warstwą. Można wnioskować, że w organizmie pacjenta na powierzchni implantu wykonanego ze stopu NiTi nastąpi szybsza koagulacja czerwonych krwinek niż w przypadku implantu pokrytego warstwą polimerową, dla której czas koagulacji jest znacznie dłuższy. Fakt ten wiąże się z obecnością heparyny w warstwie, która jest antykoagulantem.

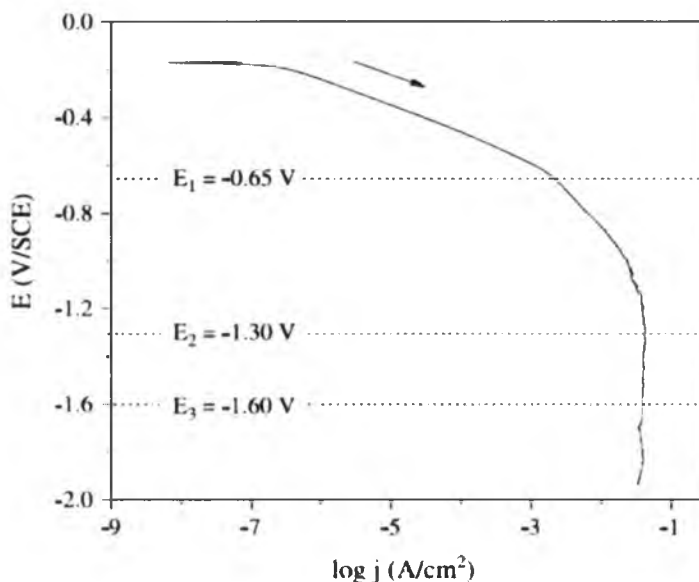
Można stwierdzić, że warstwy polimerowe cechują się lepszą odpornością korozyjną, zwilżalnością oraz biokompatybilnością, a zawarta w nich heparyna będzie przeciwdziałać wytwarzaniu skrzepów krwi na powierzchni implantów.

2.2.6. Charakterystyka warstw ZrO_2

2.2.6.1. Charakterystyka warstw ZrO_2 utworzonych metodą elektroosadzania

Charakterystykę warstw ZrO_2 przeprowadzono w pracach [70-72]. Autorzy artykułu [72] utworzyli warstwę dwutlenku cyrkonu na stopie NiTi metodą elektrolitycznego osadzania w roztworze zawierającym $0,0625 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

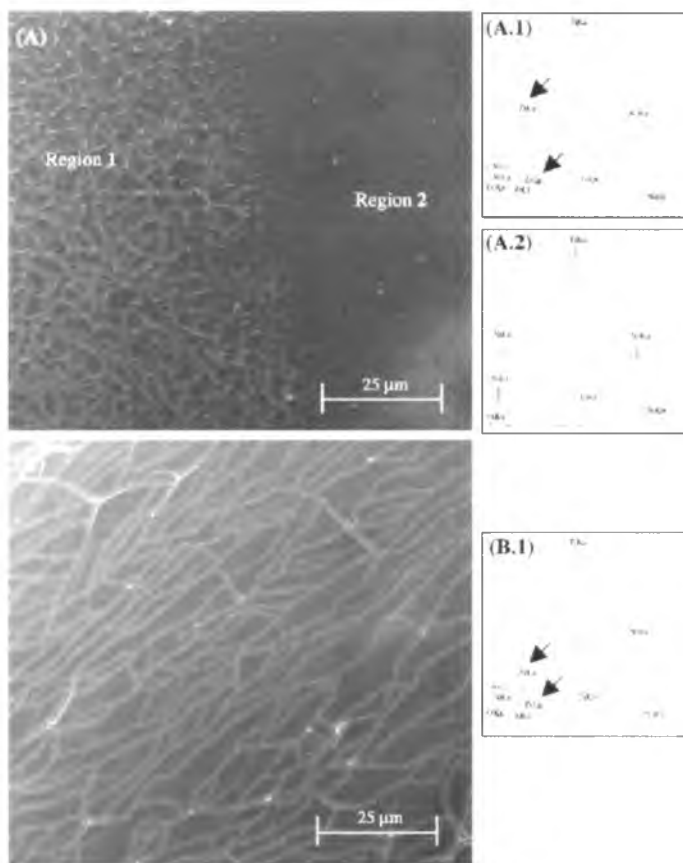
We wstępnym etapie badań przeprowadzona została potencjodynamiczna charakterystyka procesu elektrolitycznego otrzymywania warstw ZrO_2 , na podstawie której wyznaczony został potencjał, przy którym należy prowadzić proces osadzania (Rys. 28).



Rys. 28. Krzywa polaryzacji katodowej próbki NiTi polerowanej mechanicznie, zarejestrowana w roztworze zawierającym $0,0625 \text{ mol L}^{-1} \text{ ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ [72].

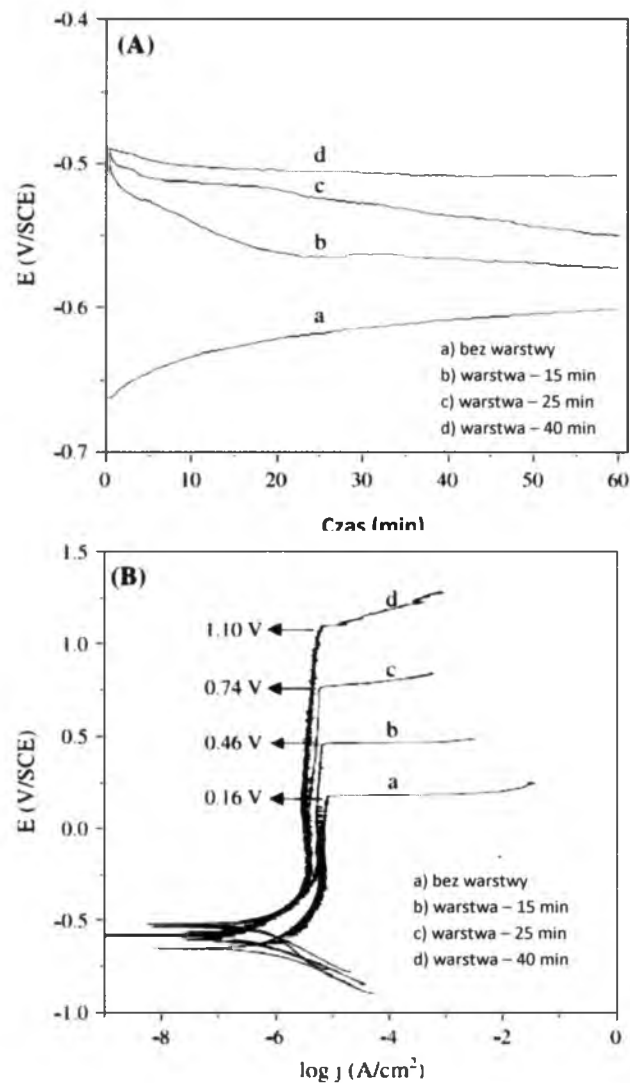
Stwierdzono, iż w przedziale potencjałów od $-0,65$ do $-1,60 \text{ V}$ w czasie 15 min otrzymane warstwy ZrO_2 nie pokrywają całej powierzchni podłoża NiTi (Rys. 29a). Warstwy tlenku o ciągłej budowie na całej powierzchni elektrody otrzymano wydłużając czas osadzania od 25 do 40 min (Rys. 29b). Zaobserwowano również, iż podwyższenie potencjału elektroosadzania do wartości $-1,60 \text{ V}$ prowadzi do intensywnego wydzielania gazowego wodoru na powierzchni elektrody, co może niekorzystnie wpływać na kruchość otrzymywanych warstw i zmniejszenie wydajności prądowej procesu elektroosadzania. Uzyskane wyniki wskazują, że najbardziej

równomierną warstwę można otrzymać przy potencjale równym -1,30 V stosując czasy osadzania powyżej 15 min.



Rys. 29. Mikrofotografia SEM warstwy ZrO₂ po elektrolitycznym osadzaniu w czasie [min]: a) 15 i b) 25 [72].

W drugim etapie badań warstwy ZrO₂, otrzymane w optymalnych warunkach osadzania, poddano ocenie odporności na korozję elektrochemiczną w roztworze SBF. Zestawienie wyników uzyskanych metodą potencjału obwodu otwartego i krzywych polaryzacji potencjodynamicznej dla próbek NiTi w stanie wyjściowym oraz pokrytych warstwą ZrO₂ przedstawiono na **Rys. 30**.

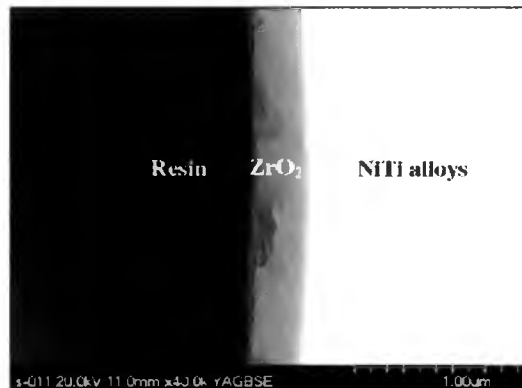


Rys. 30. Potencjał obwodu otwartego a) oraz krzywe polaryzacji potencjodynamicznej b), zarejestrowane dla próbek NiTi w stanie wyjściowym oraz pokrytych warstwą ZrO₂ [72].

Badania odporności korozyjnej wykazały, iż najkorzystniejszymi parametrami charakteryzuje się warstwa ZrO₂ osadzona w czasie 40 min. Posiada ona bardziej anodową wartość potencjału obwodu otwartego (-0,5 V) w porównaniu do surowej próbki NiTi (-0,6V). Ponadto potencjał przebicia dla tej próbki wyniósł 1,10 V, podczas gdy dla próbki wyjściowej jedynie 0,16 V (**Rys. 30**).

2.2.6.2. Charakterystyka warstw ZrO_2 wytworzonych metodą implantacji jonów

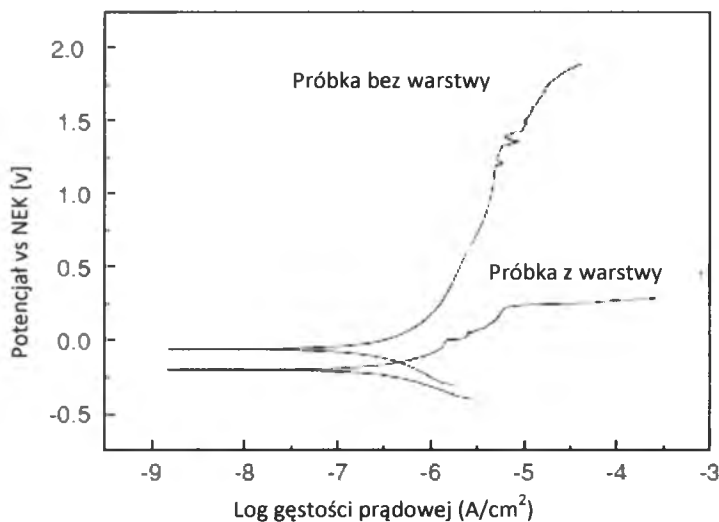
Warstwy ZrO_2 na powierzchni stopu NiTi wytwarzane są również techniką implantacji jonów [73]. Otrzymane warstwy ZrO_2 posiadają grubość ok. 200 nm (**Rys. 31**). Wewnątrz warstwy nie występują żadne pęknięcia ani pory oraz obserwuje się silne przyleganie warstwy do podłoża.



Rys. 31. Mikrostruktura przekroju poprzecznego warstwy ZrO_2 wytworzonej na stopie NiTi metodą implantacji jonów [73].

Badania zależności współczynnika tarcia od liczby cykli poślizgów wykazały, iż próbka pokryta warstwą dwutlenku cyrkonu posiada niższy współczynnik tarcia, który pozostaje prawie niezmienny nawet po $4 \cdot 10^3$ cykli [73].

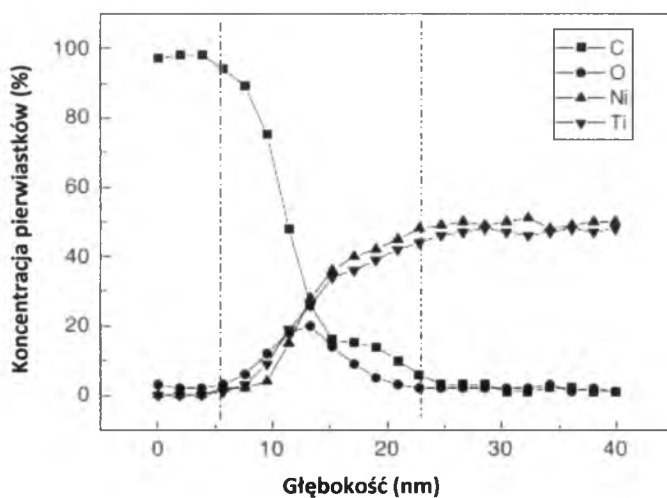
Badania korozyjne w roztworze Hank'a wykazały dobrą odporność korozyjną (**Rys. 32**). Potencjał korozyjny wyniósł -134,6 mV, natomiast potencjał przebicia 1,75 V.



Rys. 32. Krzywa polaryzacji potencjodynamicznej dla warstwy ZrO₂ otrzymanej na stopie NiTi metodą implantacji jonów oraz dla próbki kontrolnej [73].

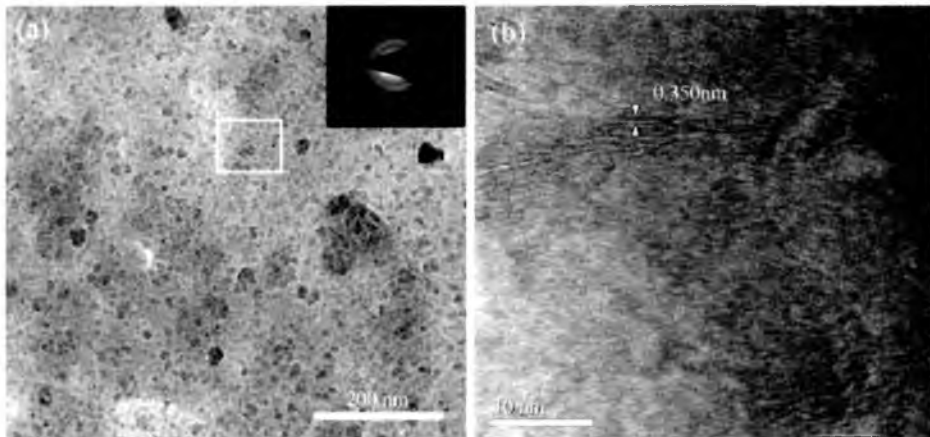
2.2.7. Charakterystyka warstw diamentopodobnych

Najpopularniejszą metodą otrzymywania diamentopodobnych warstw węglowych na powierzchni stopów NiTi jest implantacja jonów z fazy gazowej wspomaganej wyładowaniami plazmowymi [74-78]. Otrzymane tą metodą warstwy DLC są bardzo cienkie, a koncentracja węgla zmniejsza się wraz z głębokością. Dodatkowo techniką XPS zaobserwowano pik pochodzący od tlenu, który dostał się do warstwy w czasie implantacji jonów wraz z argonem (**Rys. 33**).



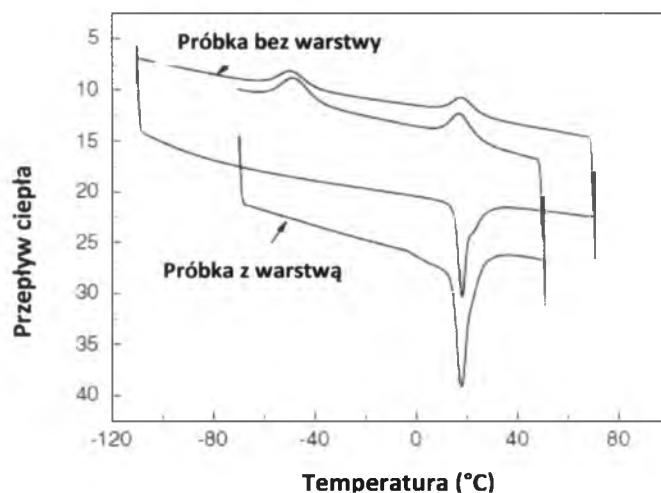
Rys. 33. Profil głębokościowy XPS zarejestrowany dla stopu NiTi pokrytego warstwą DLC [74].

Wytworzone warstwy posiadają strukturę amorficzną z nanoobszarami fazy krystalicznej (**Rys. 34**). Na elektronogramie rejestrowano dwa pierścienie o odległościach międzypłaszczyznowych 0,21 oraz 0,108 nm, pochodzących od sieci diamentu. Duże rozmycie centralnego punktu pochodzi od nanokryształów grafitu.

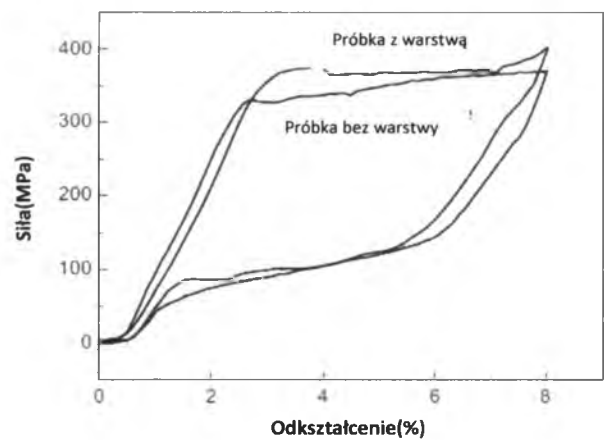


Rys. 34. Obrazy mikroskopowe warstwy DLC otrzymanej na monokryształe NaCl [75].

Przeprowadzone badania DSC oraz efektu pamięci kształtu wykazały, iż otrzymane warstwy węglowe nie mają wpływu na temperaturę przemiany martenzytycznej oraz nie obniżają właściwości nadspężystych stopu (**Rys. 35**) [74].



Rys. 35. Krzywe DSC dla próbki wyjściowej oraz pokrytej warstwą DLC [74].



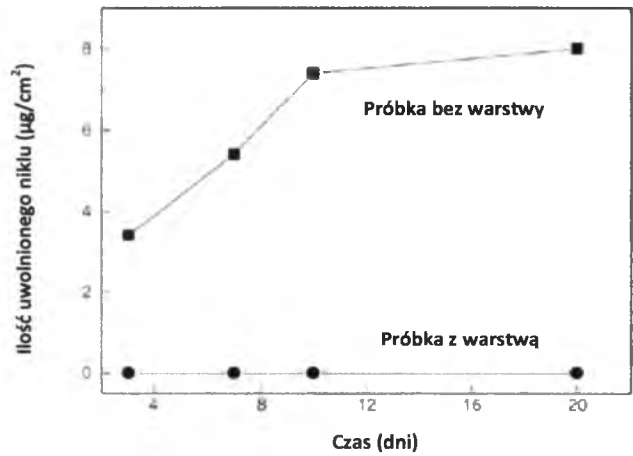
Rys. 36. Krzywe napężenie – odkształcenie dla próbki wyjściowej oraz pokrytej warstwą DLC.

Warstwa DLC posiada wyższy potencjał korozyjny (63 mV) w stosunku do próbki wyjściowej (-195 mV) (Tabela 17). Ponadto cechuje ją znacznie wyższy potencjał przebicia, co świadczy o większej odporności korozyjnej [76].

Tabela 17. Właściwości korozyjne warstwy DLC w roztworze Hank’a [76].

Próbka	E_{kor} [mV]	E_{pb} [mV]	j_p [$A\ cm^{-2}$]
NiTi bez warstwy	-195	230	$6,69 \cdot 10^{-6}$
NiTi z warstwą DLC	63	1121	$6,79 \cdot 10^{-7}$

Otrzymane warstwy węglowe zapobiegają wydostawaniu się jonów niklu do środowiska nawet po okresie 20 dni inkubacji w roztworze symulującym warunki ludzkiego organizmu (Rys. 37).



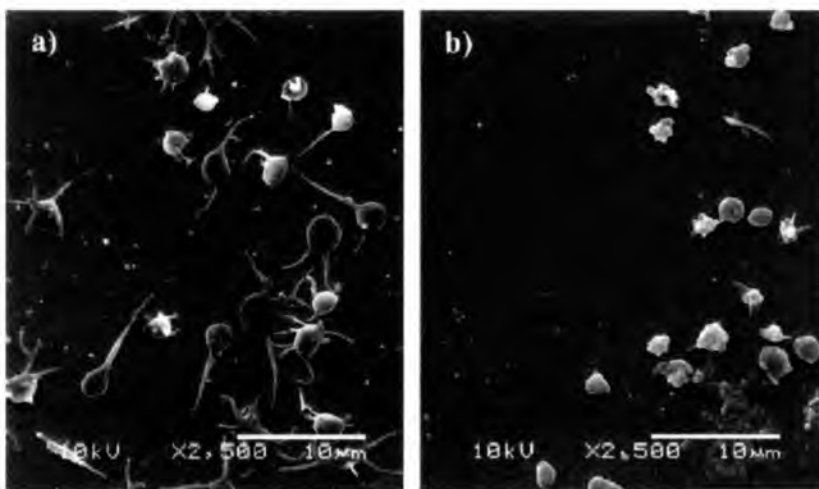
Rys. 37. Uwalnianie jonów niklu z próbki w stanie wyjściowym oraz pokrytej warstwą DLC [76].

Badania trybologiczne warstw DLC prowadzono w powietrzu, w roztworze SBF oraz w roztworze HSA (ang. *human serum albumin*) [77]. Największym uszkodzeniom uległa warstwa badana w powietrzu - widać pęknięcia oraz odpryski warstwy (**Rys. 38**). Najkorzystniej wypadła próbka badana w HSA, zarysowania są bardzo płytkie oraz nie widać innych uszkodzeń.



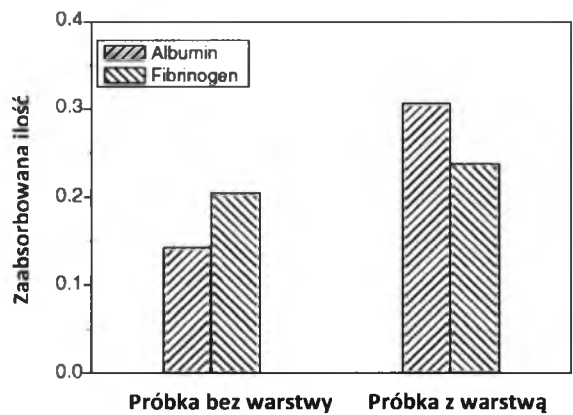
Rys. 38. Morfologia powierzchni próbek pokrytych powłokami DLC po badaniu zużycia: a) w powietrzu, b) w SBF i c) w HSA [77].

Pomiary adhezji płytek krwi przeprowadzono w roztworze otrzymanym z krwi króliczej. Obserwowano rozprzestrzenianie się adhezji płytek krwi na próbce wyjściowej oraz na próbce z warstwą DLC (**Rys. 39**). Płytki, które osadziły się na warstwie DLC są odizolowane od siebie oraz prawie okrągłe, nie obserwowano stadium pseudopodiom, które miało miejsce dla próbki wyjściowej.



Rys. 39. Morfologia powierzchni z adhezją płytek krwi dla próbki wyjściowej oraz pokrytej warstwą DLC [78].

Warstwa DLC wykazuje wyższe tendencje do adhezji na jej powierzchni albumin oraz fibrogenów (**Rys. 40**) [74].



Rys. 40. Liczba zaadsorbowanych na powierzchni albumin i fibrynogenów dla próbki wyjściowej oraz pokrytej warstwą DLC [74].

Wytworzone warstwy DLC cechują się dobrą adhezją do podłoża, zapobiegają migracji niklu do środowiska organizmu ludzkiego. Warstwy nie mają wpływu na obniżenie nadspřężystości stopu NiTi, ponadto poprawiają jego odporność korozyjną oraz hemokompatybilność.

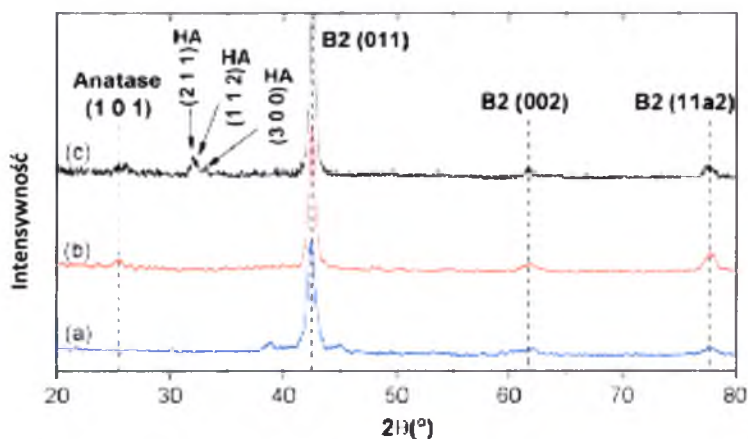
2.2.8. Charakterystyka warstw apatytowych

Autorzy prac [79,80] przeprowadzili badania warstw apatytu na powierzchni stopu NiTi, wytworzonych na drodze anodyzacji. Anodyzację prowadzono w roztworze zawierającym octan wapnia oraz glicerofosforan wapnia, przy napięciu 50 V w czasie 30 min. Po anodyzacji próbki zostały przemyte oraz wygrzane w temperaturze 180°C w czasie 24 h. Szczegóły postępowania pokazano w **Tabeli 18**.

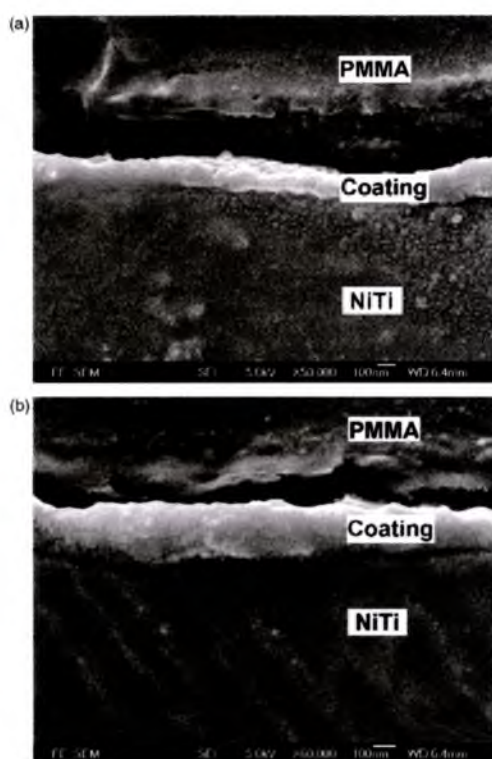
Tabela 18. Sposoby obróbki wytworzonych warstw apatytowych.

Oznaczenie próbek	Zastosowana obróbka
Surowe NiTi	Polerowanie
Anodowane NiTi	Anodowanie
A-W-NiTi	Anodowanie + obróbka cieplna w wodzie
A-CaP-NiTi	Anodowanie + obróbka cieplna w roztworze zawierającym wapń i fosfor

Wytworzona warstwa składa się z anatazu oraz niewielkiej ilości apatytu (**Rys. 41**), a jej grubość była rzędu 100-200 nm (**Rys. 42**).



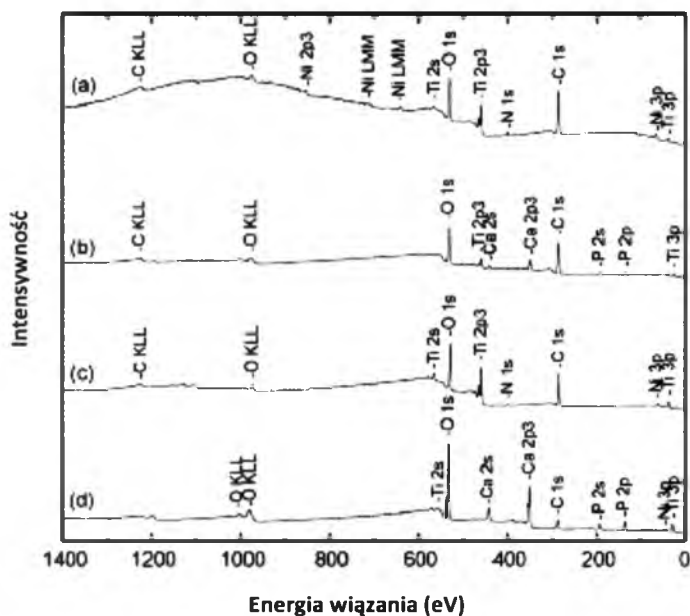
Rys. 41. Dyfraktogramy dla próbek: a) NiTi po anodowaniu, b) A-W-NiTi, c) A-CaP-NiTi; (B2: faza austenityczna, HA: hydroksyapatyt) [79].



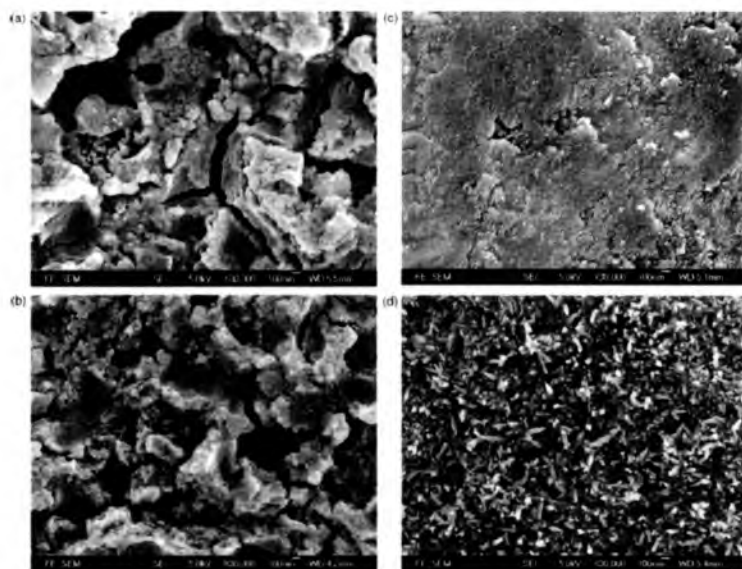
Rys. 42. Fotografia SEM próbek: a) A-W-NiTi oraz b) A-CaP-NiTi [79].

Badania XPS wykazały obecność na powierzchni warstw węgla, który przedostał się ze środowiska (**Rys. 43**). Koncentracja niklu dla próbek po anodyzacji była taka sama jak dla próbek po osadzaniu stałoprądowym. Próbki po obróbce termicznej wykazywały koncentracje niklu w ilościach zredukowanych o 50%. Odnotowano również występowanie wapnia i fosforu, co wskazuje na obecność apatytu.

Wytworzone na NiTi warstwy poddano badaniu na osteointegrację, przetrzymując je w czasie 14 dni w roztworze SBF. Na próbkach po anodyzacji nie odnotowano żadnych zmian. Dla próbki po anodyzacji i obróbce hydrotermalnej w wodzie zauważono niewielki przyrost apatytu, natomiast dla próbki po anodyzacji i obróbce hydrotermalnej w roztworze zawierającym jony fosforu i wapnia widoczny był znaczny wzrost HA (Rys. 44).



Rys. 43. Wyniki XPS dla próbki: a) wyjściowej, b) po anodowaniu, c) A-W-NiTi i d) A-CaP-NiTi [79].



Rys. 44. Morfologia powierzchni SEM próbek po 14-dniowej ekspozycji w roztworze SBF: a) i b) po anodowaniu oraz c) i d) A-W-NiTi [80].

Badania odporności korozyjnej przeprowadzone w roztworze Hank'a o $\text{pH} = 7,4$ w temperaturze 37°C wykazały, iż najkorzystniejszym potencjałem korozji charakteryzowała się próbka po anodyzacji. Wszystkie warstwy wykazywały bardzo wąski zakres pasywny oraz szybko ulegały roztwarzaniu. Przyczyną mogły być mikropęknięcia warstwy lub obecność amorficznego tlenku.

Podsumowując, anodyzacja zmiennoprądowa może być efektywnym sposobem otrzymywania warstw apatytowych. Technika ta jednak nadal pozostaje niedopracowana i wymaga wielu dodatkowych badań i udoskonaleń. Rozwijane są również inne metody otrzymywania hydroksyapatytów takie, jak: obróbka cieplna czy elektroforeza.

3. Teza i cel pracy

Aktualnie stosowane w medycynie stopy NiTi cechują się dobrą biokompatybilnością, pomimo dużej zawartości niklu w swym składzie chemicznym. Obecny, bowiem w stopie nikiel tworzy z tytanem fazę międzymetaliczną typu B2, co utrudnia jego uwalnianie do środowiska. Ponadto stop ten ulega łatwej autopasywacji, w wyniku czego na powierzchni wytwarza się ochronna warstewka tlenku tytanu (IV) o grubości do kilku nanometrów. Jest to dotychczas powszechnie stosowany sposób poprawy biokompatybilności stopów, tym bardziej, że, stosowany jest między innymi w trakcie sterylizacji implantów i narzędzi chirurgicznych w autoklawie parowym. Tak wytworzone warstwy ochronne nie dają jednak gwarancji zabezpieczenia przed szkodliwym działaniem niklu w trakcie długookresowego przebywania implantu w organizmie człowieka.

Pomimo bardzo licznych badań dotyczących modyfikacji powierzchni stopów NiTi nie zaproponowano dotychczas innej metody podwyższania biokompatybilności, która mogłaby być zastosowana w praktyce. Ponadto zauważalne są poważne braki w charakterystyce warstw wytworzonych poszczególnymi technikami. O ile otrzymywane warstwy są dość dobrze opisane pod względem struktury, to bardzo mało miejsca poświęcano badaniu wpływu parametrów wytwarzania na odwracalną przemianę martenzytyczną, odpowiedzialną za zjawisko pamięci kształtu. Podobnie jest z adhezją warstw do podłoża oraz ich odpornością na odkształcanie, które towarzyszy indukowaniu efektów pamięci kształtu. Tylko w nielicznych pracach podejmowana jest także dyskusja dotycząca badań szczegółowego mechanizmu i kinetyki korozji elektrochemicznej zachodzącej na modyfikowanych powierzchniach stopów NiTi w środowisku tkanek i płynów ustrojowych. Większość badań odporności korozyjnej proponowanych materiałów ogranicza się wyłącznie do stosowania metod stałoprądowych, które nie pozwalają, tak jak obecnie rozwijana w badaniach korozyjnych, zmiennoprądowa metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancji, uzyskać informacji o korozji elektrochemicznej implantów na poziomie elektronowym oraz określać jej mechanizm i szybkość postępowania.

Przeprowadzone w Instytucie Nauki o Materiałach badania dotyczące modyfikacji powierzchni stopów NiTi wskazują jednak, iż:

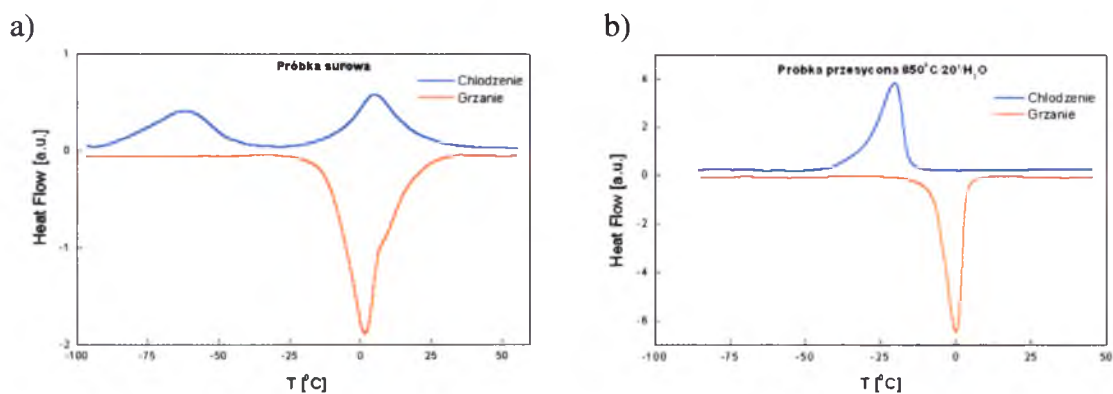
Istnieje możliwość modyfikacji powierzchni stopów NiTi techniką niskotemperaturowego azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego w celu poprawy ich biokompatybilności poprzez wytworzenie warstw o podwyższonej biokompatybilności oraz odpornych na odkształcenia związane z indukowaniem efektu pamięci kształtu i efektu nadsprężystości.

W celu osiągnięcia założonego celu, należało zrealizować następujące zadania badawcze:

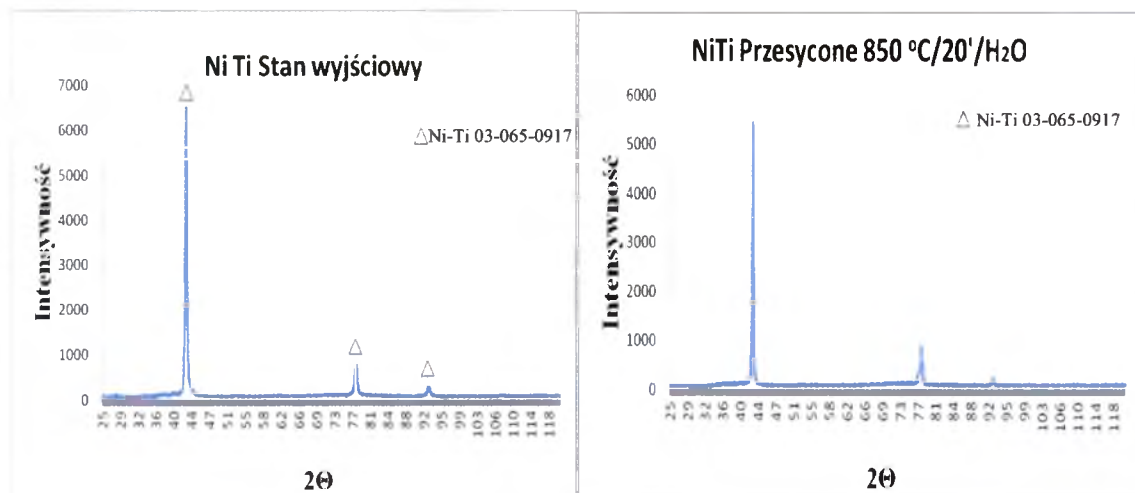
- Otrzymanie warstw azotkowych i tlenkowoazotkowych metodą jarzeniową w niskich temperaturach.
- Wytworzenie w wyniku sterylizacji w autoklawie warstw tlenkowych, jako bazy odniesienia dla warstw azotkowych i tlenkowoazotkowych.
- Przeprowadzenie pełnej charakterystyki strukturalnej otrzymanych warstw.
- Szczegółowe zbadanie mechanizmu i kinetyki korozji elektrochemicznej wytworzonych warstw w środowisku sztucznych płynów ustrojowych.
- Zbadanie odporności warstw azotkowych i tlenkowoazotkowych na odkształcenia związane z indukowaniem efektów pamięci kształtu.
- Określenie wpływu warunków procesu jarzeniowego na strukturę i właściwości podłoża ze stopów NiTi.

4. Materiał badań

Warstwy pasywowane w autoklawie parowym, azotowane i tlenoazotowane metodą jarzeniową wytwarzano na kilku stopach NiTi różniących się składem chemicznym oraz stanem struktury. Większość warstw wytwarzano na stopach o składzie chemicznym zbliżonym do równoatomowego (50,6 at.%Ni.), dostarczonych przez firmę AMT (Belgia) lub firmę Memory-Metalle GmbH (Niemcy).



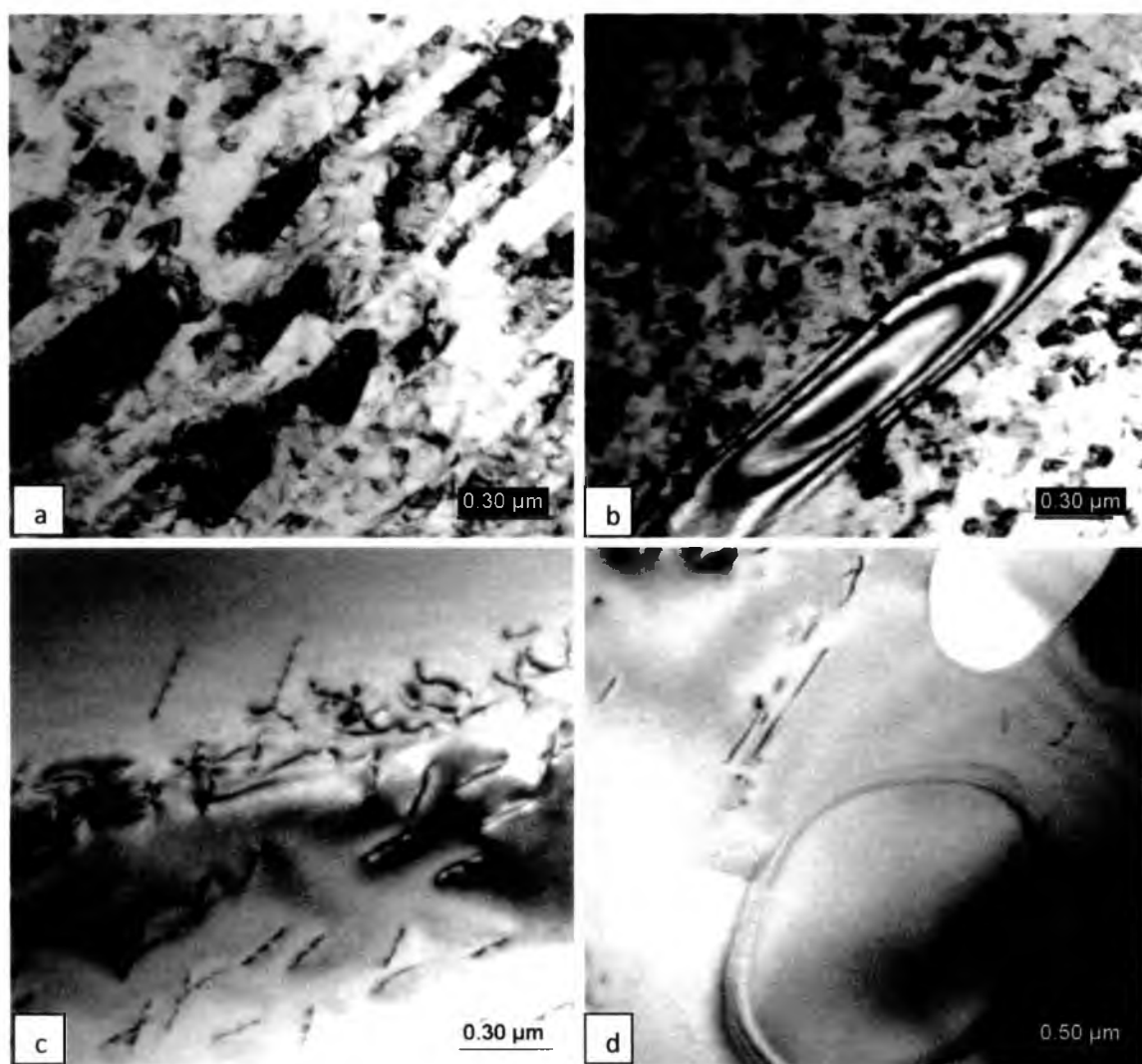
Rys. 45. Krzywe DSC dla próbki stopu NiTi: a) w stanie wyjściowym oraz b) po przesycaaniu.



Rys. 46. Dyfraktogramy rentgenowskie dla próbki: a) w stanie wyjściowym i b) po przesycaaniu.

Jak wykazały badania metodą DSC oraz wyniki uzyskane metodą rentgenowskiej analizy fazowej stopy te posiadały w temperaturze otoczenia strukturę fazy macierzystej typu B2 (**Rys. 45a, 46a**). Stwierdzono ponadto, że w tym stanie stop charakteryzuje się

dwustopniową przemianą martenzytyczną $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Obserwacje przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykazały, iż przyczyną takiego przebiegu przemiany jest duży stan naprężeń będących następstwem deformacji plastycznej na zimno (**Rys 47a,b**). Poddanie stopu obróbce cieplnej, polegającej na nagrzaniu do temperatury 800°C , wytrzymaniu w tej temperaturze w czasie 20 min., a następnie chłodzeniu w wodzie z lodem, spowodowało wyraźną zmianę struktury wewnętrznej stopu (**Rys. 47c,d**), a przemiana martenzytyczna miała już charakter jednostopniowy $B2 \rightarrow B19'$ (**Rys. 45b**). Jak można zauważyć na **Rys. 47b,d**, w strukturze stopu zarówno w stanie wyjściowym jak i po przesycaniu obecne są wydzielenia pierwotne fazy Ni_3Ti o soczewkowatym kształcie, których wielkość i morfologia uległy zmianie po procesie przesycania.



Rys. 47. Mikrostruktura stopu NiTi: a) i b) w stanie wyjściowym, c) i d) po przesycaniu.

W badaniach wykorzystano również stop NiTi charakteryzujący się w temperaturze otoczenia strukturą fazy martenzytycznej typu B19'. Stop ten został wytworzony w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach i był wykorzystywany podczas indukowania w temperaturze pokojowej jednokierunkowego efektu pamięci kształtu.

Pełną charakterystykę odwracalnej przemiany martenzytycznej w stopach, na których wytwarzano warstwy wierzchnie przedstawiono w **Tabeli 19**.

Tabela 19. Parametry charakteryzujące odwracalną przemianę martenzytyczną stopów NiTi, wybranych do obróbki jarzeniowej.

Oznaczenie stopu	Parametry odwracalnej przemiany martenzytycznej					
	M _s [°C]	M _f [°C]	Q _{B2→B19'} [J/g]	A _s [°C]	A _f [°C]	Q _{B19'→B2} [J/g]
A (AMT)	- 14,4	- 22,0	15,8	- 1,7	5,2	- 18,0
B (Memory-Metalle GmbH)	- 12,0	- 38,2	6,5	- 7,5	10,2	- 8,7
C (INoM)	13,4	-1,5	21,1	28,6	43,1	- 22,1

Warstwy wierzchnie na stopach NiTi wytwarzano metodą azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Procesy azotowania i tlenoazotowania przeprowadzono w temperaturze 300°C w czasie 0,5 godz. oraz ciśnieniu gazów $p = 4$ hPa. Natomiast proces pasywacji przeprowadzono w autoklawie parowym firmy Cominox w temperaturze 134 °C, przy ciśnieniu 3 barów w czasie: 30, 60, 90, 120 min. Większość badań, przeprowadzono na płaskich próbkach o wymiarach ok. 14 x 12 x 0,8 mm. Jedynie próbki do badań efektów pamięci kształtu były o wymiarze 80 x 3 x 0,8 mm. Do procesu azotowania i tlenoazotowania powierzchnie próbek przygotowano na drodze mechanicznego szlifowania i polerowania. Końcowe polerowanie wykonano przy użyciu zawiesziny tlenku krzemu o gradacji 0,1 µm.

5. Metodyka badań

5.1. Badania warstw wierzchnich metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej

Badania rentgenowskie przeprowadzono na dyfraktometrze typu XPert Pro z otwartym kołem Eulera firmy PHILIPS używając promieniowania $\text{CuK}\alpha$. Warunki pracy lampy: $U = 40 \text{ kV}$, $J = 20 \text{ mA}$.

Metody rentgenowskiej analizy strukturalnej zastosowano do badania warstw w celu określenia ich składu fazowego, grubości, istniejących w warstwie podwarstw, wyznaczenie gęstości podwarstw oraz ich chropowatości. Zastosowano metodę dyfrakcji przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej oraz reflektometrię.

5.1.1. Metoda dyfrakcji przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej

Metoda dyfrakcji przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej, nazywana skrótowo SKP (w nazewnictwie anglojęzycznym: *Grazing*), stosowana jest do analizy fazowej warstw utworzonych na powierzchni próbki. W metodzie tej wiązka promieniowania rentgenowskiego pada na próbkę pod bardzo małym kątem. Im mniejszy kąt padania wiązki na próbkę tym informacje o składzie fazowym pochodzą z mniejszej głębokości próbki. Przy kącie padania rzędu od $0,1$ do $0,2^\circ$ uzyskuje się informacje z warstwy wierzchniej próbki. Zwiększając kąt padania (max. do ok. 2°) zwiększa się głębokość penetracji wiązki rentgenowskiej, a tym samym uzyskuje się kolejne informacje dotyczące składu fazowego na przekroju warstwy wierzchniej. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do identyfikacji fazowej z wykorzystaniem kart ICDE.

5.1.2. Reflektometria

Reflektometria jest metodą wykorzystującą efekty związane z rozproszeniem wiązki promieniowania rentgenowskiego padającego na próbkę pod bardzo małym kątem. Najczęściej, badania metodą reflektometrii prowadzone są w zakresie kątowym Ω zmieniającym się od ok. $0,1$ do ok. $1,5^\circ$. Analizując rozkład natężeń na dyfraktogramie uzyskiwane są informacje charakteryzujące powierzchnię próbki, tj.: grubości utworzonych na powierzchni warstw, ich gęstość oraz chropowatość.

5.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Transmisyjny mikroskop elektronowy został wykorzystany do szczegółowego zbadania struktury warstw. Do tego celu posłużono się mikroskopem JEM 3010 firmy JEOL, który dostarcza dużej ilości informacji na temat stanu krystaliczności warstwy i jej grubości. Ponadto można przy jego użyciu prowadzić obserwację morfologii w nanoobszarze czy w obszarze granicy rozdziału warstwa – podłoże. Mikroskop JEM to wysokiej klasy mikroskop wysokorozdzielczy (0,14 nm – rozdzielczość liniowa i 0,17 nm – rozdzielczość punktowa), pracujący przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Dodatkowo mikroskop ten wyposażony jest w detektor EDS do badania składu chemicznego w mikroobszarach oraz kamerę wolnego skanowania do zapisu obrazów elektronowych.

Badania prowadzone były na cienkich foliach, które wykonano metodą przekrojów poprzecznych poprzez polerowanie jonowe korzystając z polerki typu PIPS firmy Gatan.

5.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa

Skaningową kalorymetrię różnicową stosowano w celu zbadania wpływu parametrów procesu azotowania i tlenoazotowania stopu NiTi na przebieg przemiany martenzytycznej, która bezpośrednio decyduje o zjawisku pamięci kształtu. Badania przeprowadzono na kalorymetrze firmy Perkin Elmer. Zakres temperatur badania wynosił od -90 do 50°C. Podczas pomiarów próbkę grzano i chłodzono z szybkością 10°C/min. Otrzymane krzywe pozwoliły na wyznaczenie temperatur charakterystycznych oraz energii odwracalnej przemiany martenzytycznej.

5.4. Odzysk pamięci kształtu

Odzysk pamięci kształtu został zbadany na urządzeniu specjalnej konstrukcji, wykonanym w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Przy jego pomocy zbadano wpływ niskotemperaturowego procesu jarzeniowego na wielkość efektów pamięci kształtu w stopie NiTi.

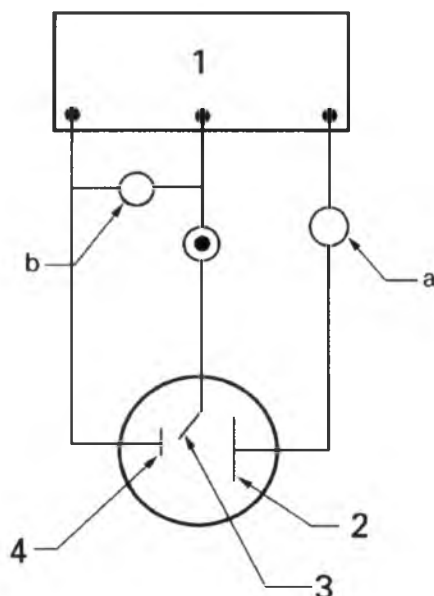
5.5. Badanie nanotwardości

Badania nanotwardości zostały wykonane na tiboindenterze typu TI -950 firmy Hysitron. Zastosowany wgłębnik miał postać diamentowej piramidki Berkovich'a, nacisk maksymalnie wynosił 5 mN, prędkość narastania obciążenia i odciążania wynosiła 10s, czas wytrzymania próbki pod maksymalnym naciskiem 5s. Wszystkie pomiary były prowadzone w warunkach kontroli obciążenia.

5.6. Badania korozyjne

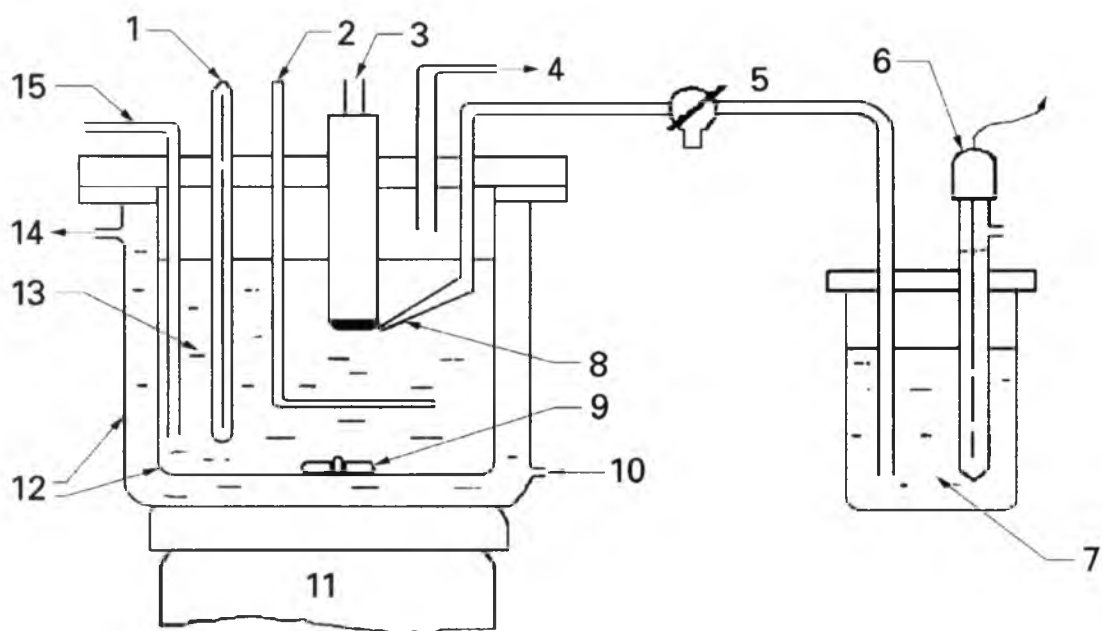
Odporność warstw wytworzonych na stopach NiTi na korozję elektrochemiczną badano w roztworze Tyrode'a, który stanowi typ roztworu izotonicznego ($\text{pH} = 7,4 \pm 0,1$) o następującym składzie chemicznym (g dm^{-3}): NaCl – 8,00, KCl – 0,20, CaCl_2 – 0,20, MgCl_2 – 0,10, NaH_2PO_4 – 0,05, NaHCO_3 – 1,00 i D-glukoza – 1,00. Do regulacji pH roztworów stosowano 1% roztwór $\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCOOH}$ i 4% roztwór NaOH.

Badania elektrochemiczne prowadzone były w klasycznym naczyniu trójelektrodowym (Rys. 48). Elektrode pracującą stanowiła elektroda ze stopu NiTi (ang. *working electrode*, WE) z otrzymaną na jej powierzchni warstwą pasywną, azotkową i tlenkowo-azotkową. Przeciwelektrodę stanowiła siatka platynowa (ang. *counter electrode*, CE) o powierzchni 1 dm^2 . Wszystkie wartości potencjałów mierzone były względem elektrody odniesienia (ang. *reference electrode*, RE) w postaci nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) typu R-20 (Hydrometr), która zawiera, jako układ odniesienia, półogniwo o schemacie $(\text{Pt})\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ z dodatkiem nasyconego roztworu chlorku potasu. W temp. 25°C potencjał półogniwa (wraz z potencjałem dyfuzyjnym) wynosi teoretycznie $244,4 \pm 1 \text{ mV}$. Potencjał ten odznacza się dobrą odtwarzalnością i może być traktowany jako wzorcowy.



Rys. 48. Schemat obwodu pomiarowego, gdzie: 1 – potencjostat, 2 – przeciwelektroda, 3 – elektroda odniesienia, 4 – elektroda pracująca, a – pomiar prądu, b – pomiar potencjału.

Jednostronna powierzchnia geometryczna próbki do badań elektrochemicznych wynosiła 1 cm^2 . Drugą stronę próbki izolowano odpornym chemicznie klejem. Powierzchnię stopów oczyszczano mechanicznie za pomocą papieru ściernego, pasty diamentowej oraz zawiesiny SiO_2 . Próbkę były płukane i myte w łaźni ultradźwiękowej stosując wodę ultraczystą o rezystywności $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (Millipore), a następnie natychmiast umieszczane w elektrolizerze. Próbkę umieszczano pionowo w naczynku elektrolitycznym o objętości 250 cm^3 . Elektroda odniesienia była umieszczona w kapilarze Luggina. Bezpośrednio przed każdym pomiarem świeży roztwór Tyrode'a odpowietrzano za pomocą argonu o czystości 99,999% przez 30 min. W trakcie badań utrzymywano strumień argonu nad powierzchnią roztworu w celu zapewnienia obojętnej atmosfery w naczynku pomiarowym (**Rys. 49**).



Rys. 49. Schemat naczynia elektrolitycznego, gdzie: 1 – termometr, 2 – przeciw elektroda, 3 – elektroda pracująca, 4 – wylot gazu, 5 – mostek elektrolityczny, 6 – elektroda odniesienia (NEK), 7 – nasycony roztwór KCl, 8 – kapilara Ługgina, 9 – mieszadło magnetyczne (pokryte PTFE), 10 – wlot wody, 11 – mieszadło magnetyczne, 12 – naczynie dwuścienne, 13 – elektrolit, 14 – wylot wody i 15 – barboter (przy użyciu Ar).

Badania elektrochemiczne prowadzono w warunkach termostatowanych w temp. $37 \pm 2^\circ\text{C}$ stosując zestaw Autolab/PGSTAT12 firmy ECO CHEMIE sterowany komputerowo. Zgodnie z normą ASTM F2129-08 [84] pomiary obejmowały rejestrację potencjału obwodu otwartego (**Załącznik 1.1**) przez 100 min oraz krzywych polaryzacji anodowej (**Załącznik 1.2**) w zakresie potencjałów od potencjału o 200 mV bardziej ujemnego w stosunku do ustabilizowanej wartości E_{OO} do $E = 2,5 \text{ V}$ z szybkością polaryzacji $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$. Otrzymane zależności $j = f(E)$ były podstawą do wyznaczenia parametrów odporności korozyjnej stopów NiTi po pasywacji oraz azotowaniu i tlenoazotowaniu jarzeniowym. Wartości E_{OO} traktowane są w pracy jako przybliżone wartości potencjału korozyjnego (E_{kor}). Pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancji (**Załącznik 1.3-1.5**) prowadzono przy potencjale obwodu otwartego. Stosowano 10 częstotliwości na dekadę i sygnał wzbudzący w postaci fali sinusoidalnej o amplitudzie 5 mV. Pomiary ESI prowadzono w zakresie częstotliwości: 50 kHz - 1 mHz. Dane impedancyjne były analizowane w oparciu o elektryczne obwody zastępcze przy zastosowaniu programu EQUIVCRT [81] i aproksymacji

metodą CNLS (ang. *complex non-linear least squares*). Obwody zastępcze definiowano zgodnie z kodem opisu obwodu zaproponowanym przez Boukamp'a [82].

Szczegółowy opis zastosowanych metod do badań korozyjnych został zamieszczony w **Załączniku 1**.

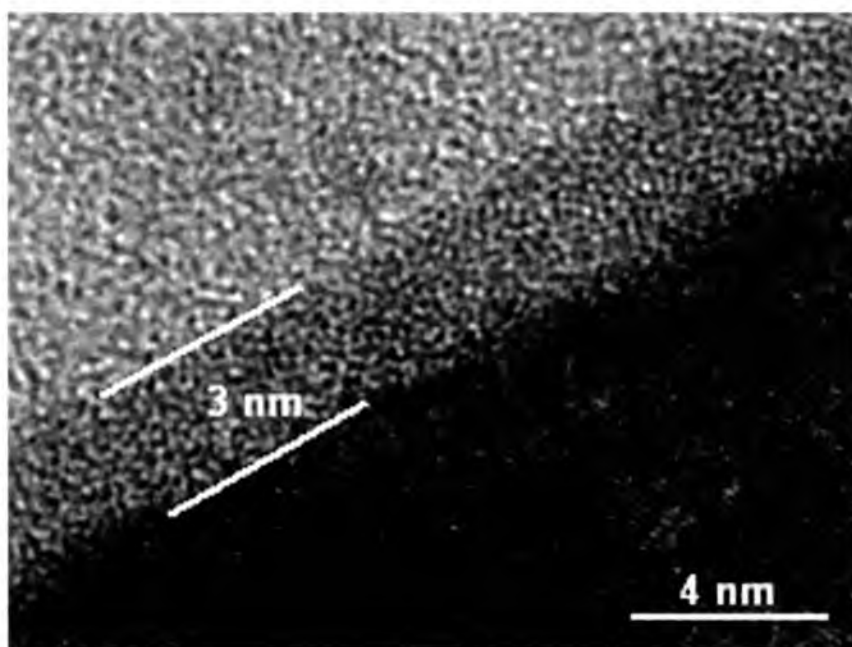
6. Wyniki badań

6.1. Warstwy pasywowane w autoklawie

6.1.1. Struktura wytworzonych warstw pasywowanych

Warstwy pasywowane, na powierzchni stopu NiTi otrzymane zostały w autoklawie parowym w temperaturze 134°C w czasie 30, 60, 90 i 120 minut. Zastosowanie przegrzanej pary wodnej w celu poprawienia odporności korozyjnej stopu NiTi jest uzasadnione wysokim powinowactwem tytanu do tlenu, znanego powszechnie, jako zjawisko autopasywacji. Ponadto sam proces sterylizacji w przegrzanej parze wodnej stosowany jest w celu wyjałowienia powierzchni elementu przed jego implantacją do organizmu ludzkiego.

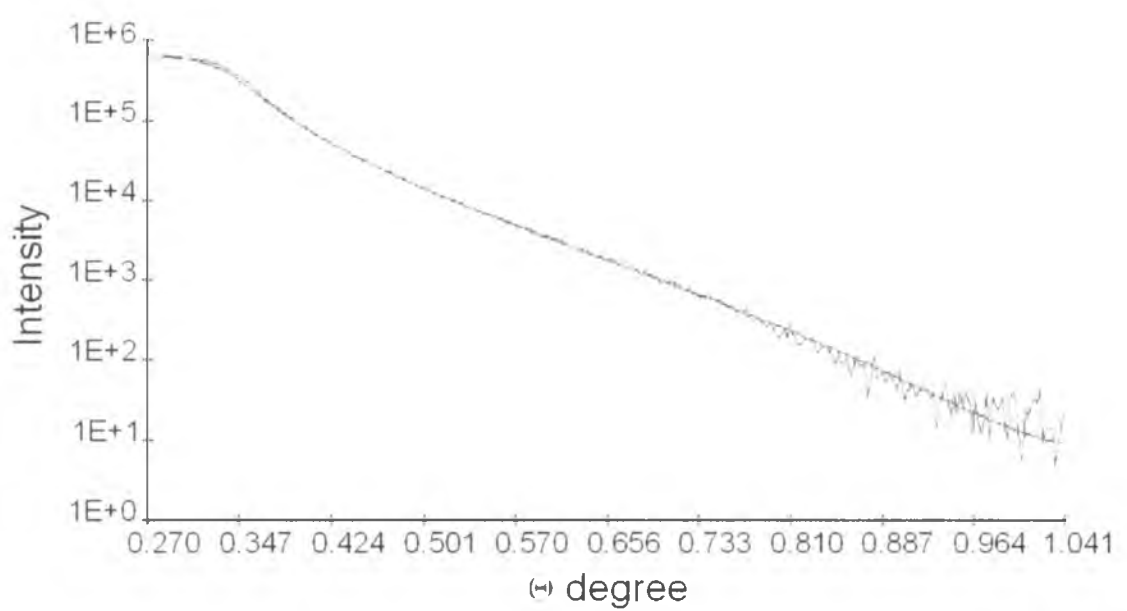
Obserwacja mikrostruktury warstwy wierzchniej TiO_2 przeprowadzona w trybie wysokorozdzielczym wykazała, że ma ona charakter amorficzny. Pomiedzy warstwą TiO_2 a podłożem nie obserwowano warstwy przejściowej. Wytworzona warstwa tlenku tytanu (IV) jest jednorodna na całej długości, a jej grubość po pasywacji w czasie 30 minut wynosi ok. 3 nm (**Rys. 50**). Zwiększenie czasu pasywacji do 60, 90 i 120 min prowadzi jedynie do liniowego wzrostu grubości warstwy tlenkowej (**Tabela 20**), nie zaburzając jej amorficzności.



Rys. 50. Obraz HRTEM dla warstwy TiO_2 otrzymanej na podłożu NiTi po 30 minutach pasywacji w autoklawie parowym.

Tabela 20. Grubość warstwy TiO₂ na podłożu NiTi w funkcji czasu pasywacji.

Czas pasywacji [min]	30	60	90	120
Grubość warstwy [nm]	3,4	5,0	6,0	7,0



Rys. 51. Krzywa uzyskana metodą reflektometrii dla warstwy TiO₂ na podłożu NiTi, wytworzonej podczas pasywacji w czasie 30 min.

Tabela 21. Parametry uzyskane na podstawie krzywych reflektometrycznych dla warstwy wytworzonej na powierzchni stopu NiTi podczas pasywacji w czasie 30 min.

Czas pasywacji [min]	Grubość warstwy tlenku [nm]	Chropowatość powierzchni [nm]	Chropowatość granicy rozdziału [nm]	Gęstość tlenku [g cm ⁻³]	Gęstość NiTi [g cm ⁻³]
30	3.41	0.12	0.15	4.35	6.3

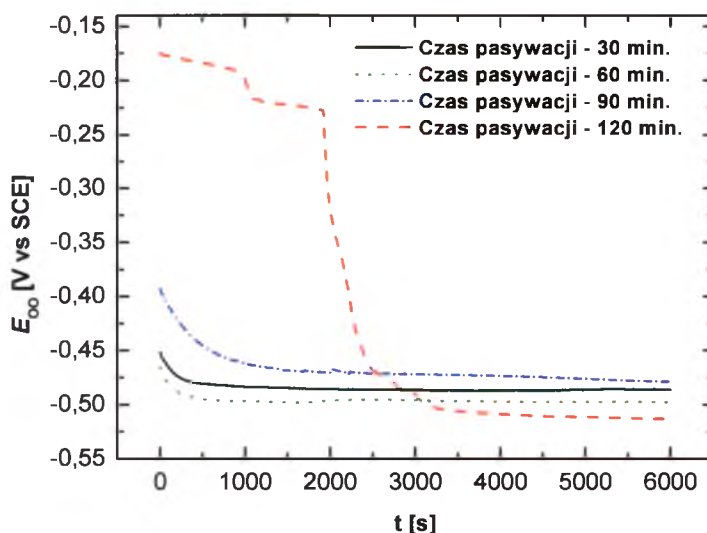
Badania reflektometryczne przeprowadzone dla warstwy tlenkowej, wytworzonej podczas 30 minutowej pasywacji, potwierdziły, iż jej grubość wynosi około 3 nm (Rys. 51). Do analizy pomiaru założono model dwuwarstwowy. Chropowatość warstwy TiO₂

jest mniejsza od wartości chropowatości granicy rozdziału między warstwą a podłożem, co świadczy o dużej gładkości warstwy wierzchniej i jej niewielkim rozwinięciu (**Tabela 21**). Gęstość tlenku tytanu (IV) zbliżona jest do gęstości czystego tytanu.

6.1.2. Odporność korozyjna wytworzonych warstw pasywowanych

6.1.2.1. Pomiar potencjału obwodu otwartego warstw pasywowanych

Na **Rys. 52** przedstawione zostały wyniki pomiaru potencjału obwodu otwartego dla próbek po pasywacji w autoklawie parowym, otrzymane w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C. Przebieg krzywych potencjał – czas dla wszystkich próbek, niezależnie od czasu pasywacji, wykazuje charakter typowy dla potencjału obwodu otwartego dla warstwy pasywowanej nienaruszonej (**Załącznik 1, Rys. 1**).



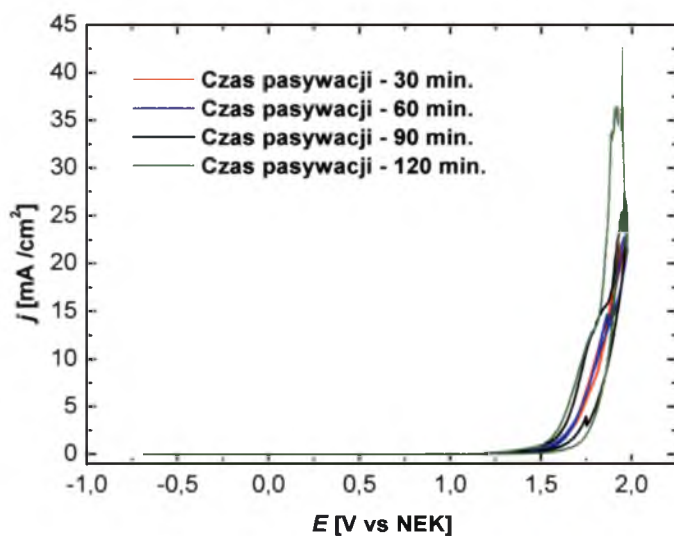
Rys. 52. Potencjał obwodu otwartego w funkcji czasu dla próbek NiTi po różnych czasach pasywacji w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C.

Po czasie ok. 100 min ustalała się równowaga jonowo-elektronowa na granicy powierzchni elektrody badanej i elektrolitu, czego wynikiem jest ustabilizowana wartość E_{00} . Najbardziej dodatnią wartością potencjału obwodu otwartego cechuje się próbka po pasywacji w czasie 90 minut ($E_{00} = -0,486$ V), natomiast najbardziej ujemną wartość wykazuje próbka po pasywacji w czasie 120 minut ($E_{00} = -0,514$ V). Zaobserwować można, że już po 1000 s rejestracji krzywej potencjał – czas, dla większości próbek, potencjał obwodu otwartego stabilizował się, a następnie

utrzymywał swoją wartość do końca pomiaru. Wyjątek stanowi próbka po pasywacji w czasie 120 minut, dla której potencjał ustabilizował się dopiero po 3000 s, po gwałtownej zmianie wartości potencjału od $-0,17$ do $-0,514$ V (Rys. 52).

6.1.2.2. Charakterystyka potencjodynamiczna warstw pasywowanych

Na krzywych polaryzacji anodowej $j = f(E)$ otrzymanych metodą potencjodynamiczną (Załącznik 1.2) dla wszystkich badanych próbek po różnych czasach pasywacji w autoklawie, obserwuje się zachowanie typowe dla powierzchni pasywowanych z widocznym szerokim plateau w zakresie potencjałów od wartości potencjału obwodu otwartego do $\sim 1,2$ V (Rys. 53). Odnotowano wysokie wartości potencjałów przebicia ($E_{pb} \sim 1,9$ V) dla próbek po wszystkich czasach pasywacji (Tabela 22). Po zmianie kierunku polaryzacji następuje gwałtowny spadek gęstości prądu anodowego. Zaobserwować można wąskie pętle histerezy, które wskazują na niewielką podatność badanych warstw TiO_2 na korozję wżerową w roztworze Tyrode'a zawierającym agresywne aniony chlorkowe. Szerokość pętli histerezy nieznacznie wzrasta z wydłużaniem czasu pasywacji i zmienia się w zakresie od 10 mV dla próbki po 30 min pasywacji do 40 mV dla powierzchni pasywowanej w czasie 120 min. Metastabilny charakter powstałych wżerów oraz bardzo szybka repasywacja warstwy wierzchniej potwierdzają zdolność badanych materiałów do samoleczenia w środowisku płynów ustrojowych.



Rys. 53. Krzywe polaryzacji anodowej $j = f(E)$ otrzymane metodą potencjodynamiczną dla próbek NiTi po pasywacji w czasie 30, 60, 90, 120 minut, w roztworze Tyrode'a w temperaturze $37^{\circ}C$.

Tabela 22. Zestawienie wybranych parametrów odporności korozyjnej uzyskanych na podstawie charakterystyki potencjodynamicznej $j=f(E)$ anodowego zachowania próbek NiTi pasywowanych w autoklawie parowym.

Czas pasywacji [min]	E_{kor} [V]	E_{pb} [V]	j_{pb} [mA cm ⁻²]
30	-0,486	1,925	22,589
60	-0,497	1,962	21,870
90	-0,479	1,934	27,325
120	-0,514	1,948	42,691

Ocena odporności korozyjnej badanych warstw tlenkowych przeprowadzona w oparciu o wyniki klasycznych badań elektrochemicznych wykazała porównywalne wartości potencjału korozyjnego od -0,486 do -0,479 V dla próbek pasywowanych w czasie od 30 do 90 min (**Tabela 22**). Uzyskana wartość E_{kor} wskazuje, kiedy rozpoczną się procesy korozyjne na badanym materiale. W przypadku próbki po pasywacji prowadzonej w czasie 120 minut stwierdzono niewielkie przesunięcie wartości E_{kor} w kierunku potencjałów katodowych (-0,514 V).

Uzyskane wartości E_{pb} dla czasów pasywacji 30, 60, 90 i 120 minut (**Tabela 22**) mieszczą się w zakresie od 1,925 do 1,962 V i są zgodne z danymi literaturowymi potencjału przebicia wyznaczonego dla klamer ze stopu NiTi użytych do zespolenia złamań jarzmowo-szczękowo-oczodołowych, poddanych przed implantacją szybkiej pasywacji w autoklawie parowym [100]. W badaniach tych zarejestrowano nieznacznie wyższe potencjały przebicia zarówno dla klamry w stanie wyjściowym ($E_{pb}=1978\pm6$ mV), jak i po implantacji przez około 6 miesięcy w organizmie pacjenta ($E_{pb}=1976\pm8$ mV). Jednak należy zaznaczyć, że parametry odporności korozyjnej klamer wyznaczone zostały w roztworze Ringera o pH z zakresu 6,59 - 7,07.

Wartości gęstości prądu przebicia dla czasów pasywacji 30, 60 i 90 minut (**Tabela 22**) są porównywalne ($j_{pb} = 22,5 - 27,3$ mA cm⁻²), za wyjątkiem próbki po pasywacji w czasie 120 minut, dla której wykazano blisko dwukrotnie większą wartość gęstości prądu przebicia ($j_{pb} = 42,7$ mA cm⁻²), co wynika z jej największej grubości spośród otrzymanych warstw.

6.1.2.3. Impedancyjna charakterystyka warstw pasywowanych

W celu scharakteryzowania mechanizmu i kinetyki korozji elektrochemicznej zachodzącej na wytworzonych w autoklawie parowym warstwach pasywowanych posłużono się komplementarną metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancji (Załącznik 1.3-1.5).

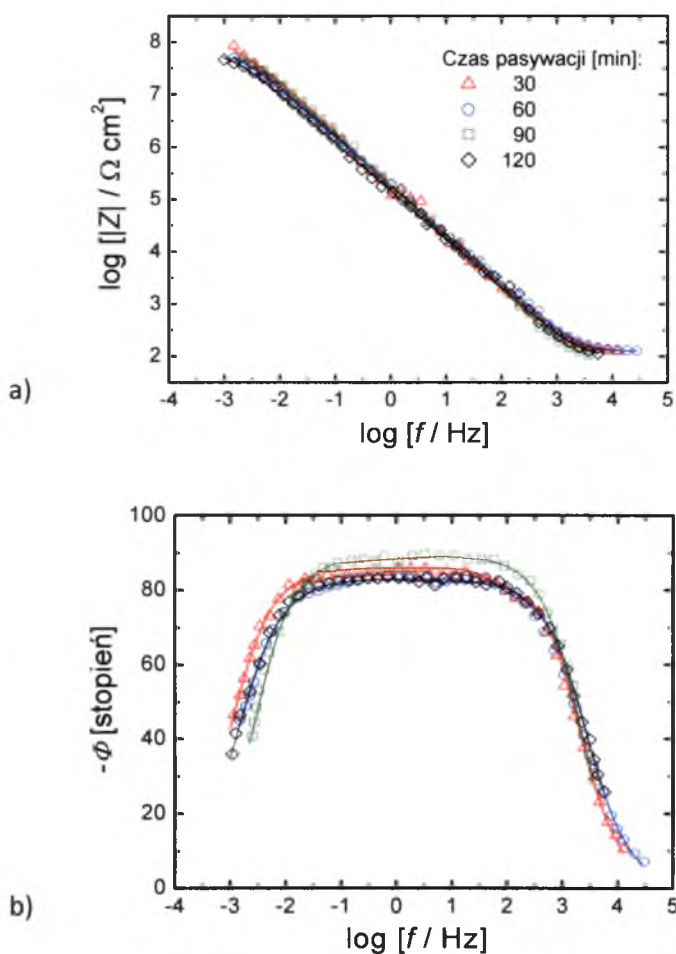
Otrzymane wykresy Bode'a potwierdzają wysoką odporność korozyjną badanych warstw pasywowanych. Na wszystkich widmach obserwuje się szeroki zakres plateau oraz wysokie wartości oporu przeniesienia ładunku rzędu $M\Omega$ (Rys. 54). Ponadto widoczna jest tylko jedna stała czasowa dla wszystkich czasów pasywacji. Najszerszym zakresem plateau cechują się próbki po pasywacji w czasie 30 i 90 minut, zaś najwęższe plateau widoczne jest dla próbki pasywowanej w czasie 120 minut. Korzystne parametry odporności korozyjnej dla próbek po 30 i 90 minutach pasywacji potwierdza spadek wartości modułu impedancji z czasem pasywacji.

Zarejestrowane wartości pojemności dla badanych warstw różniły się od wyliczonej czystej pojemności. Może to wynikać z mikroskopijnej porowatości warstwy wierzchniej, która powoduje sprzężenie oporu roztworu z pojemnością powierzchni oraz dyspersję pojemności warstw, związaną ze spowolnieniem adsorpcji jonów i chemicznie niejednorodną powierzchnią. Dlatego też w procedurze aproksymacji w miejsce kondensatorów zastosowano elementy stała fazowe CPE (ang. *constant phase element*), których impedancja zdefiniowana jest jako:

$$\hat{Z}_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi} \quad (1)$$

gdzie T jest parametrem pojemnościowym w $F\ cm^{-2}\ s^{\phi-1}$, który może być zależny od potencjału elektrody, a ϕ odpowiada kątowi obrotu czysto pojemnościowej linii na wykresach płaszczyzny zespolonej: $\alpha = 90^\circ(1-\phi)$. CPE reprezentuje "nieszczelny" kondensator, który posiada niezerową składową rzeczywistą i urojoną. Czysto pojemnościowe zachowanie $T = C_{dl}$ jest otrzymane tylko wówczas, gdy $\phi = 1$. Ogólnie, równanie (1) może odpowiadać czystej pojemności dla $\phi = 1$, nieskończonej impedancji Warburga dla $\phi = 0.5$, czystej rezystancji dla $\phi = 0$ oraz czystej indukcyjności dla $\phi = -1$.

Dla wyjaśnienia zachowania impedancyjnego warstw posłużono się dobrze opisanym w literaturze elektrycznym obwodem zastępczym CPE1 (**Rys. 9, Załącznik 3.2**). Błąd szczegółowy określenia parametrów był poniżej 15% (**Tabela 23**). Można zauważyć subtelne zmiany między właściwościami warstwy tlenku otrzymanej po różnym czasie pasywacji. Parametr R_{ct} charakteryzuje się najwyższą wartością $131 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ po pasywacji w czasie 30 minut i wskazuje jej najsilniejsze właściwości ochronne. Wynik ten koreluje z pomiarem potencjału obwodu otwartego. Ze wzrostem czasu pasywacji wartość R_{ct} obniża się i dla próbki po pasywacji w czasie 120 minut osiąga wartość bliską $99,20 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Odpowiednio, parametr pojemności warstwy podwójnej - C_{dl} zwiększa się wskazując na narażanie powierzchni na korozję wżerową - ze względu na wzrost rozwinięcia powierzchni (**Tabela 23**). Doświadczalne wartości ϕ_{dl} mieściły się w zakresie od 0,924 do 0,993.



Rys. 54. Doświadczalne (symbole) i symulowane (linie) diagramy Bode'a: a) $\log |Z| = f(\log f)$ i b) $\phi = f(\log f)$, dla próbki pasywowanej w autoklawie przez 30, 60, 90 i 120 minut, rejestrowane w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C .

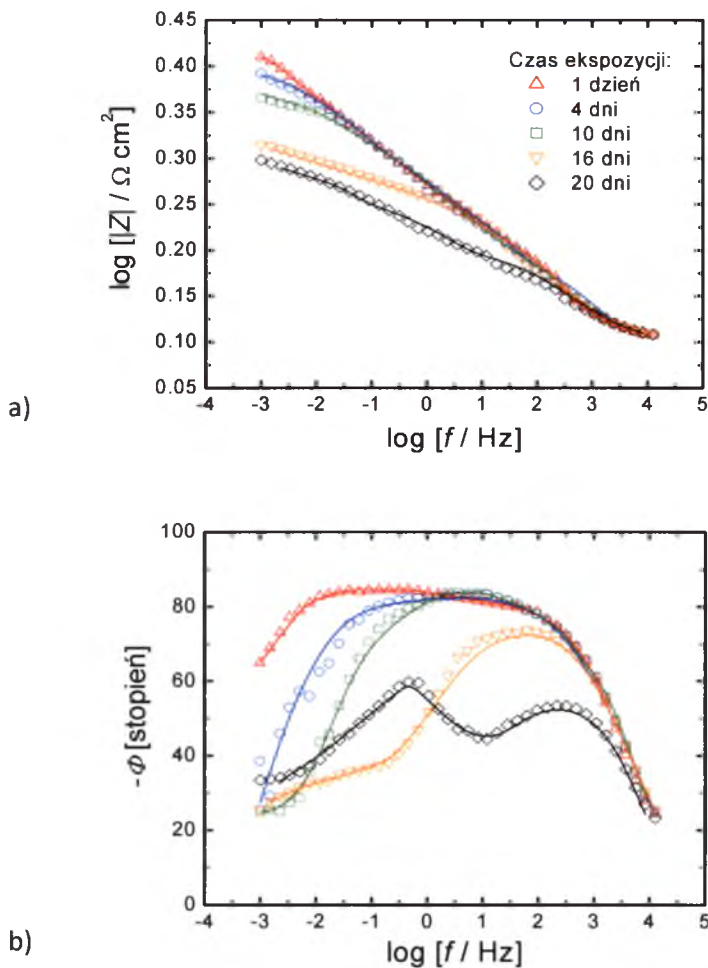
Tabela 23. Zestawienie parametrów elektrycznego obwodu zastępczego (**Rys. 9, Załącznik 3.2**), otrzymanych na podstawie pomiarów impedancji dla próbek pasywowanych w autoklawie, rejestrowanych w roztworze Tyrode’a w temperaturze 37°C.

Czas pasywacji [min]	R_s [$\Omega\text{ cm}^2$]	R_{ct} [$M\Omega\text{ cm}^2$]	$CPE-T_{dl}$ [$F\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{\phi-1}$]	ϕ_{dl}	C_{dl} [$F\text{ cm}^{-2}$]
30	124,00	131,00	$0,52\cdot10^{-06}$	0,958	$9,60\cdot10^{-07}$
60	123,70	82,00	$0,32\cdot10^{-06}$	0,925	$9,60\cdot10^{-07}$
90	97,50	65,80	$0,41\cdot10^{-06}$	0,924	$8,27\cdot10^{-07}$
120	99,20	65,00	$0,77\cdot10^{-06}$	0,993	$1,21\cdot10^{-06}$

Do szczegółowego scharakteryzowania mechanizmu i kinetyki korozji elektrochemicznej badanych warstw pasywowanych wybrano reprezentacyjną próbkę po pasywacji w czasie 90 minut. Długoterminowe pomiary odporności korozyjnej były prowadzone w temperaturze 37°C w roztworze Tyrode’a. Próbki badane ekspozowane były w środowisku korozyjnym przez 20 dni.

Dla elektrody NiTi po pasywacji w autoklawie parowym uzyskano doświadczalnie podobne wykresy Bode’a: $\log|Z|=f(\log f)$ i $\varphi=f(\log f)$ z dwoma stałymi czasowymi, charakterystyczne dla impedancyjnego zachowania metalu pokrytego warstwą ochronną, ulegającą korozji wżerowej (**Rys. 55**). Obserwuje się wysokie wartości $|Z|_{f\rightarrow 0}$ oraz φ bliskie -90° , co świadczy o typowym zachowaniu pojemnościowym materiału o wysokiej odporności korozyjnej. Co więcej, eksperymentalne wartości impedancji są zgodne z wartościami impedancji mierzonej na spasywowanym materiale w środowisku zawierającym chlorki, które są identyfikowane, jako główny czynnik powstawania korozji wżerowej. Najwyższe wartości impedancji (**Rys. 55a**) oraz najszersze plateau (**Rys. 55b**), co odpowiada najbardziej efektywnej odporności na korozję, zostały zarejestrowane po 1 dniu zanurzenia w medium korozyjnym. Początek powstawania wżeru rozpoznany może być na podstawie zmniejszenia wartości modułu impedancji, szczególnie w zakresie częstotliwości poniżej 10 mHz. Jednocześnie maksymalna

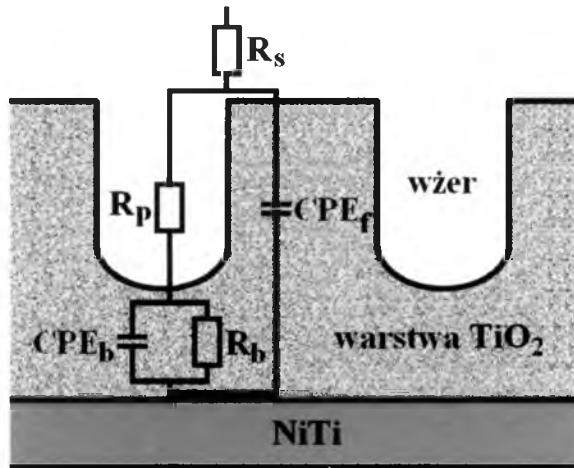
wartość kąta fazowego (w szerokim zakresie częstotliwości) różni się znacznie w czasie zanurzenia. Oznacza to, że warstwa pasywowana nie jest stabilna podczas długoterminowych badań korozyjnych.



Rys. 55. Doświadczalne (symbole) i symulowane (linie) diagramy Bode'a: a) $\log |Z| = f(\log f)$ i b) $\phi = f(\log f)$, dla próbki pasywowanej w autoklawie 90 minut, rejestrowane w czasie 20 dni ekspozycji w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C.

W celu wyjaśnienia impedancyjnego zachowania badanego materiału posłużono się odpowiednim modelem reprezentującym układ: $\text{NiTi} \mid \text{warstwa TiO}_2 \mid \text{roztwór}$, przedstawiony na **Rys. 56**. W modelu tym warstwa pasywowana składa się z wewnętrznej warstwy barierowej TiO_2 (R_b , CPE_b) oraz warstwy zewnętrznej z obecnymi wżerami (porami) na powierzchni (R_p , CPE_f). R_s jest oporem roztworu, R_b oznacza opór warstwy barierowej, CPE_b jest pojemnością warstwy barierowej, R_p

odpowiada dodatkowemu oporowi roztworu wewnątrz wżeru (poru) a CPE_f jest pojemnością ścianki wżeru (poru).



Rys. 56. Elektryczny obwód zastępczy dla procesu korozji wżerowej warstewek pasywnych na stopach NiTi.

Stosując powyższy model elektrycznego obwodu zastępczego otrzymano bardzo dobre dopasowania danych doświadczalnych dla pasywowanej elektrody po różnych czasach zanurzenia w roztworze soli fizjologicznej. Wyniki dopasowania przedstawione są w **Tabeli 24** gdzie: R_b ($\Omega \text{ cm}^2$) - opór warstwy barierowej, CPE_b ($F \text{ cm}^{-2}$) - pojemność warstwy barierowej, R_p ($\Omega \text{ cm}^2$) - opór roztworu wewnątrz wżeru (poru), CPE_f ($F \text{ cm}^{-2}$) - pojemność ścianki wżeru (poru).

Tabela 24. Zestawienie parametrów elektrycznego obwodu zastępczego (**Rys. 56**), otrzymanych dla próbki pasywowanej w autoklawie w czasie 90 minut, rejestrowanych w roztworze Tyrode’a w temperaturze 37°C przez 20 dni ekspozycji.

Parametry	Czas				
	1 dzień	4 dni	10 dni	16 dni	20 dni
$R_b [\Omega \text{ cm}^2]$	$9,72 \cdot 10^6$	$3,04 \cdot 10^6$	$4,30 \cdot 10^5$	$5,09 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$
$CPE-T_b$ $[\mu F \text{ cm}^{-2}]$	11,18	11,39	42,57	295,46	281,85
$R_p [\Omega \text{ cm}^2]$	$7,56 \cdot 10^3$	$7,77 \cdot 10^3$	$4,77 \cdot 10^5$	$9,93 \cdot 10^3$	$4,19 \cdot 10^2$
$CPE-T_f$ $[\mu F \text{ cm}^{-2}]$	8,73	8,44	18,82	17,42	27,60

Błąd szczegółowy określenia parametrów był poniżej 15%. Wartości ϕ mieściły się w zakresie od 0,88 do 0,95, z wyjątkiem pomiarów przeprowadzonych po upływie najdłuższego czasu ekspozycji w środowisku korozyjnym, dla którego wartości kąta fazowego były niższe, ale zawsze powyżej -50° . Można zauważyć wyraźne zmiany między właściwościami warstwy tlenku po różnym czasie ekspozycji w roztworze Tyrode’a. Parametr R_b charakteryzuje się najwyższą wartością $9,72 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ po 1 dniu zanurzenia i wskazuje najsilniejsze właściwości ochronne warstwy barierowej tlenku. Wynik ten koreluje z pomiarem potencjału obwodu otwartego. Z dalszą ekspozycją w środowisku korozyjnym, wartość R_b obniża się i pod koniec badań korozyjnych osiąga wartość blisko $2,10 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}^2$. Odpowiednio parametr pojemności CPE_b zwiększa się wskazując na narażanie powierzchni na korozję wżerową ze względu na wzrost rozwinięcia powierzchni. Zmiany zarówno oporu roztworu wewnątrz wżeru jak również parametr pojemności CPE_f w funkcji czasu zanurzenia potwierdzają, że odporność warstwy tlenku na korozję słabnie wraz ze wzrostem czasu ekspozycji i warstwa pasywowana staje się bardziej przewodząca.

6.2. Warstwy azotowane i tlenoazotowane jarzeniowo

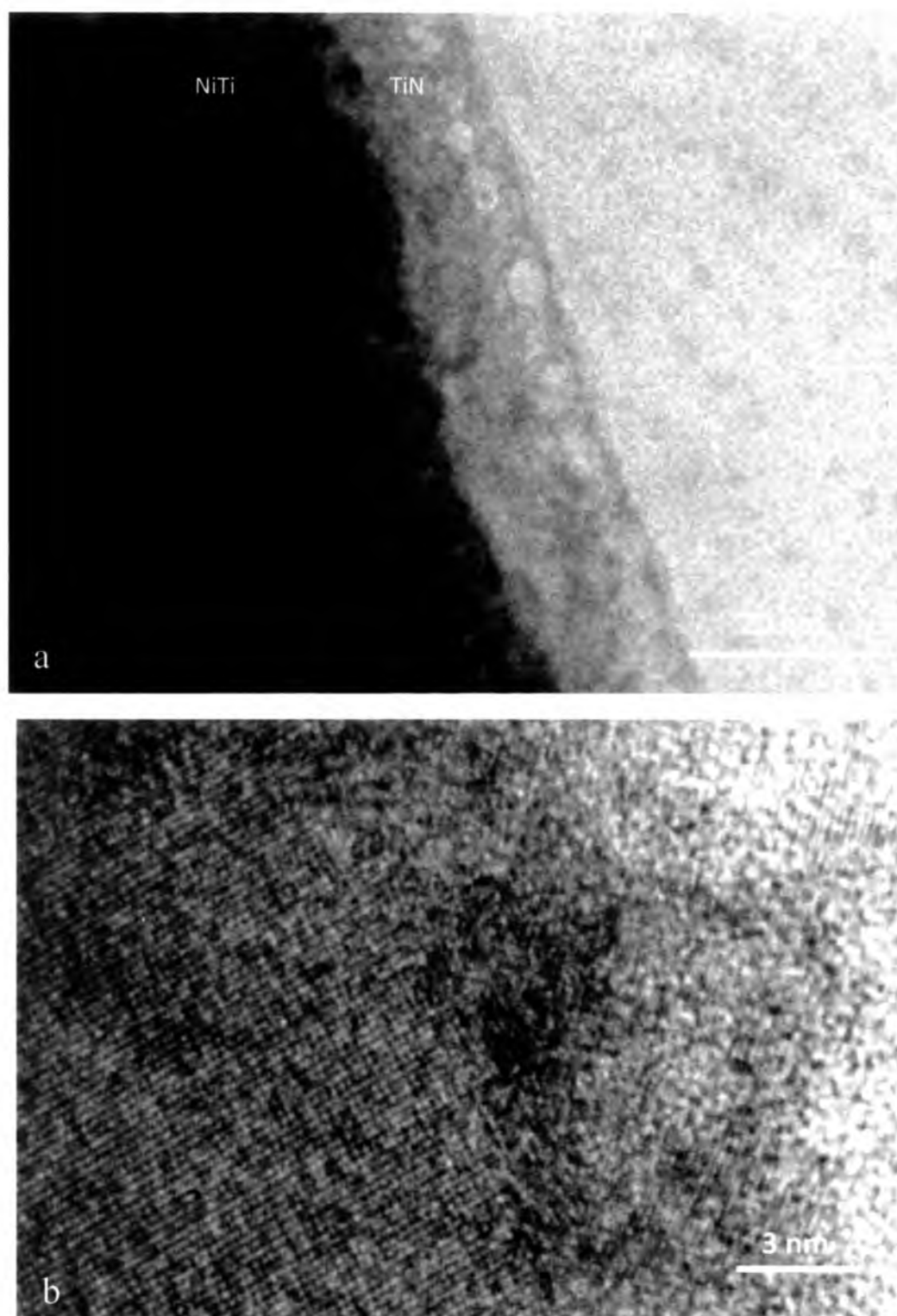
6.2.1. *Struktura wytworzonych warstw azotowanych i tlenoazotowanych*

Strukturę warstw wytworzonych w wyniku niskotemperaturowego azotowania i tlenoazotowania charakteryzowano używając metod: transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz rentgenowskiej analizy strukturalnej.

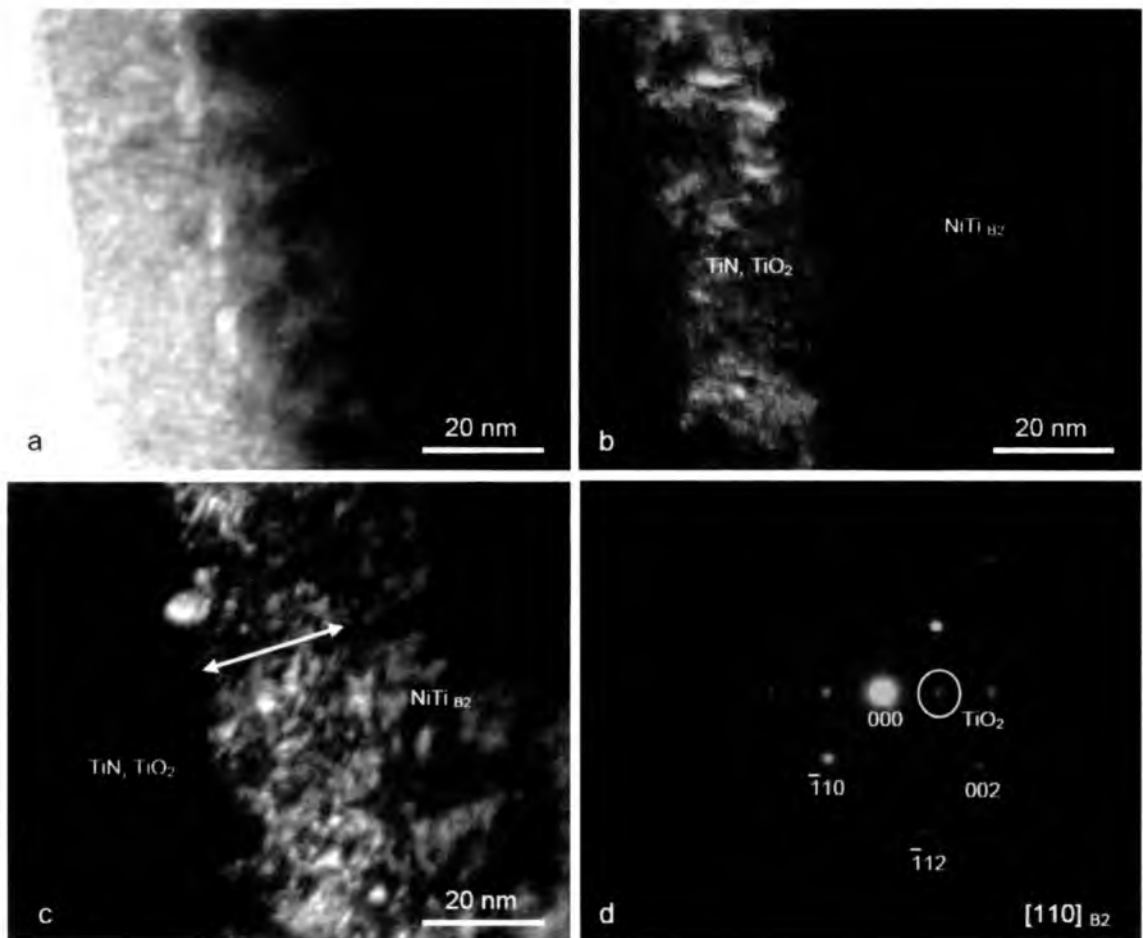
Badania mikroskopowe pozwoliły na scharakteryzowanie struktury warstwy azotowanej (**Rys. 57**) i tlenoazotowanej (**Rys. 58**) w nanoskali. Jak można zauważyć wytworzone na stopie NiTi warstwy cechują się dużą gładkością jej zewnętrznej powierzchni, większą niż powierzchni granicznej warstwa - podłoże. Wewnątrz warstwy występuje kontrast świadczący o niejednorodności struktury otrzymanych warstw (**Rys. 57a**). W pobliżu górnej części warstwy widoczne są obszary o jaśniejszym kontraście, co może świadczyć o mniejszej gęstości lub bardziej amorficznym charakterze. Ponadto ciemne obszary mogą pochodzić od większych nanoziaren [86].

W przypadku warstwy tlenkowoazotkowej niektóre z ziaren mają kolumnowy kształt (**Rys. 58b**). Bezpośrednio pod warstwami występuje silnie zdeformowane podłoże fazy macierzystej. Na żadnej z mikrofotografii nie odnotowano występowania warstw pośrednich złożonych z fazy międzymetalicznej.

Obserwacje mikroskopowe warstwy azotkowej, z wykorzystaniem obrazów wysokorozdzielczych, pozwoliły określić, iż duża część warstwy posiada strukturę fazy amorficznej. Warstwa tlenkowo-azotkowa cechuje się mniejszą zawartością fazy amorficznej a większym stopniem krystaliczności. W obu przypadkach zauważono większy stopień krystaliczności w pobliżu fazy macierzystej oraz silną deformację utworzonych nanoziaren (**Rys. 58**).



Rys. 57. Obraz struktury obserwowany na przekroju poprzecznym: a) warstwy azotkowej naniesionej na podłoże ze stopu NiTi oraz b) obraz interfejsu pomiędzy warstwą a podłożem.

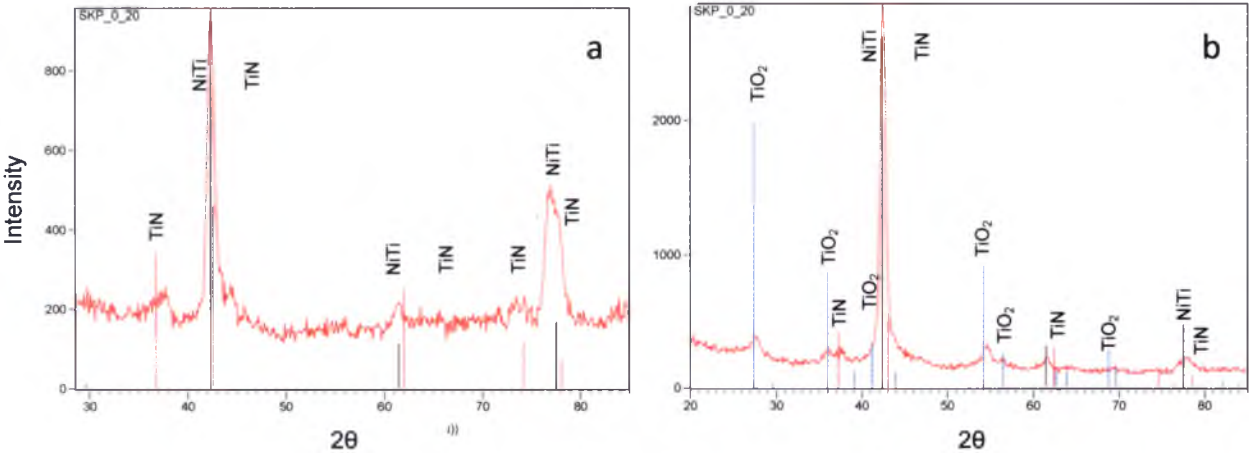


Rys. 58. Struktura przekroju poprzecznego warstwy tlenkowoazotkowej na powierzchni stopu Ni-Ti (a), obraz w ciemnym polu w refleksie 101 fazy TiO_2 (b), obraz w ciemnym polu w refleksie 110 od podłoża NiTi (c) oraz dyfrakcja elektronowa (d) z obszaru (a).

Pomiary reflektometryczne potwierdziły, iż na powierzchni stopów wytworzono w wyniku jarzeniowego azotowania cienką warstwę azotku tytanu. Natomiast wprowadzenie w drugim etapie procesu tlenu prowadzi do powstania na warstwie azotkowej dodatkowej cienkiej warstwy tlenku tytanu. Na dyfraktogramach otrzymanych dla warstwy azotkowej widoczne jest poszerzenie refleksów świadczące o tym, iż struktura warstwy azotkowej cechuje się mniejszą wielkością krystalitów (Rys. 59).

Tabela 25. Skład fazowy oraz właściwości wytworzonych jarzeniowo warstw.

Parametry procesu	Skład fazowy	Grubość [nm]	Chropowatość powierzchni [nm]	Gęstość [g cm ⁻³]
Azotowanie 300°C/30min.	NiTi	-	16,9	5,69
	TiN	46,9	4,1	4,34
Tlenoazotowanie 300°C/30min	NiTi	-	21,5	5,62
	TiN	25,7	8,5	4,57
	TiO ₂	31,6	5,1	3,91



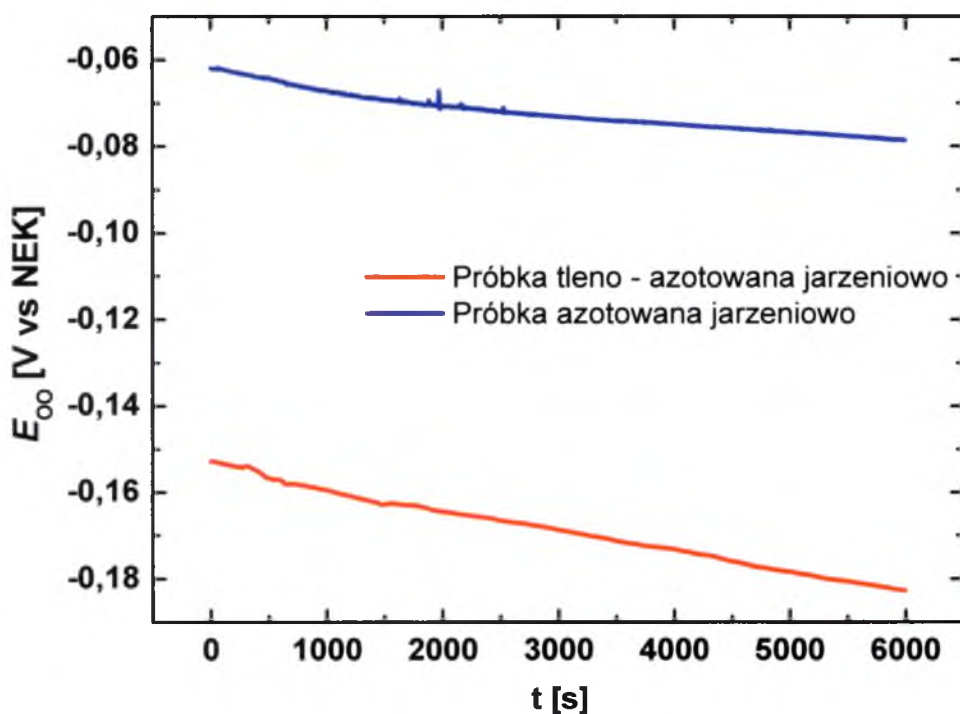
Rys. 59. Dyfraktogramy otrzymane przy stałym kącie padania wiązki pierwotnej 0.2° dla warstw otrzymanych w wyniku azotowania (a) i tlenoazotowania jarzeniowego (b) w temperaturze 300°C

Grubość warstwy azotkowej oszacowano na 46,9 nm podczas gdy grubość warstwy TiN+TiO₂ wynosi 57,3 nm (**Tabela 25**). Obie warstwy cechują się bardzo dużą gładkością w przeciwieństwie do dużej chropowatości samego podłoża. Spadek gęstości w pobliżu warstwy wierzchniej może świadczyć o jej dużym zdefektowaniu.

6.2.2. Odporność korozyjna wytworzonych warstw azotowanych i tlenoazotowanych

6.2.2.1. Pomiar potencjału obwodu otwartego warstw azotowanych i tlenoazotowanych

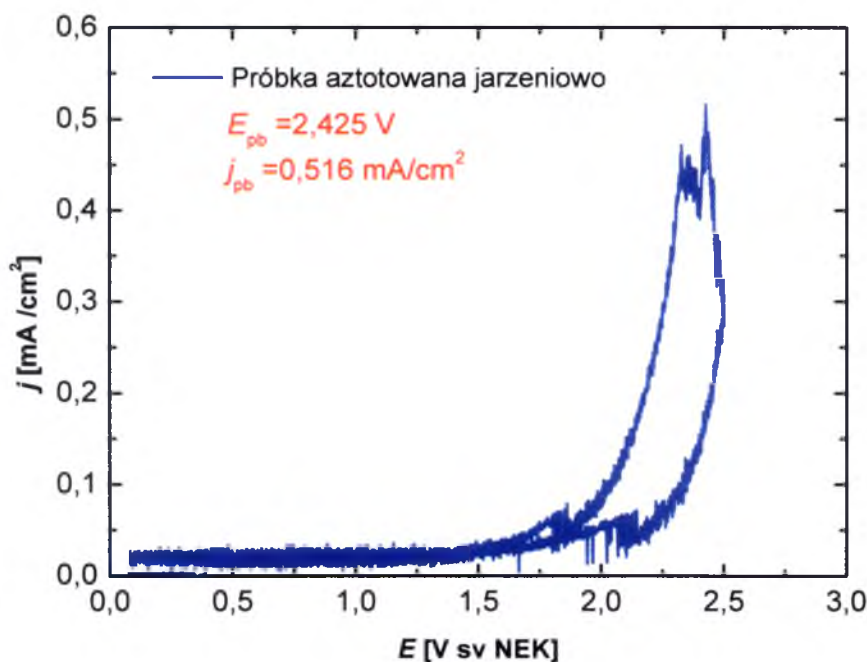
Pomiar potencjału obwodu otwartego trwał, tak jak w przypadku warstw pasywowanych w autoklawie, 100 minut. Warstwa tlenoazotowana wykazuje niższą wartość potencjału obwodu otwartego (-118 mV), co świadczy o jej niższej odporności korozyjnej w porównaniu do warstwy azotowanej ($E_{\text{OO}} = -80\text{ mV}$) (Rys. 60).



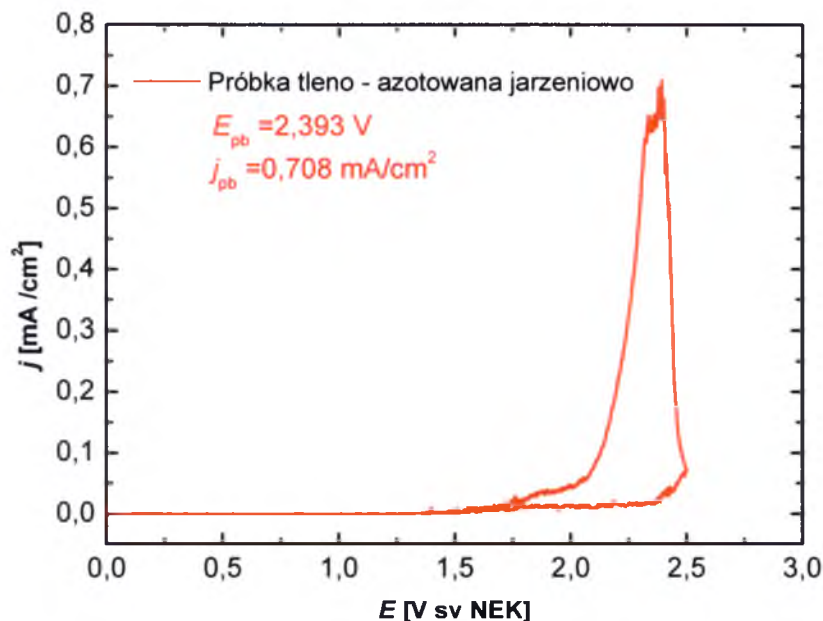
Rys. 60. Zmiana potencjału obwodu otwartego zarejestrowana dla próbek azotowanej i tlenoazotowanej jarzeniowo zarejestrowana w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C .

6.2.2.2. Charakterystyka potencjodynamiczna warstw azotowanych i tlenoazotowanych

Krzywa polaryzacji dla próbki azotowanej i tlenoazotowanej cechuje się zakresem plateau do wartości 1500 mV, podobnie jak dla próbek pasywowanych w autoklawie (Rys. 61). Obie warstwy mają wysoki potencjał przebicia; dla warstwy azotowanej wynosi on 2,425 V a dla tleno-azotowanej –2,393 V. W przypadku warstwy tleno-azotowanej obserwuje się wyższą gęstość prądu przebicia, co jest związane z jej większą grubością. W obu przypadkach mamy do czynienia z powstawaniem na powierzchni wżerów, które powodują nieciągłość warstwy. Szeroka pętla histerezy (230 mV) widoczna na krzywych polaryzacji (Rys. 612) świadczy o większej podatności na korozję wżerową warstw uzyskanych metodą jarzeniowego azotowania i tleno-azotowania w porównaniu do warstw uzyskanych na drodze pasywacji w autoklawie parowym.



Rys. 61. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji anodowej $j = f(E)$ próbki NiTi po azotowaniu jarzeniowym zarejestrowana w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C.



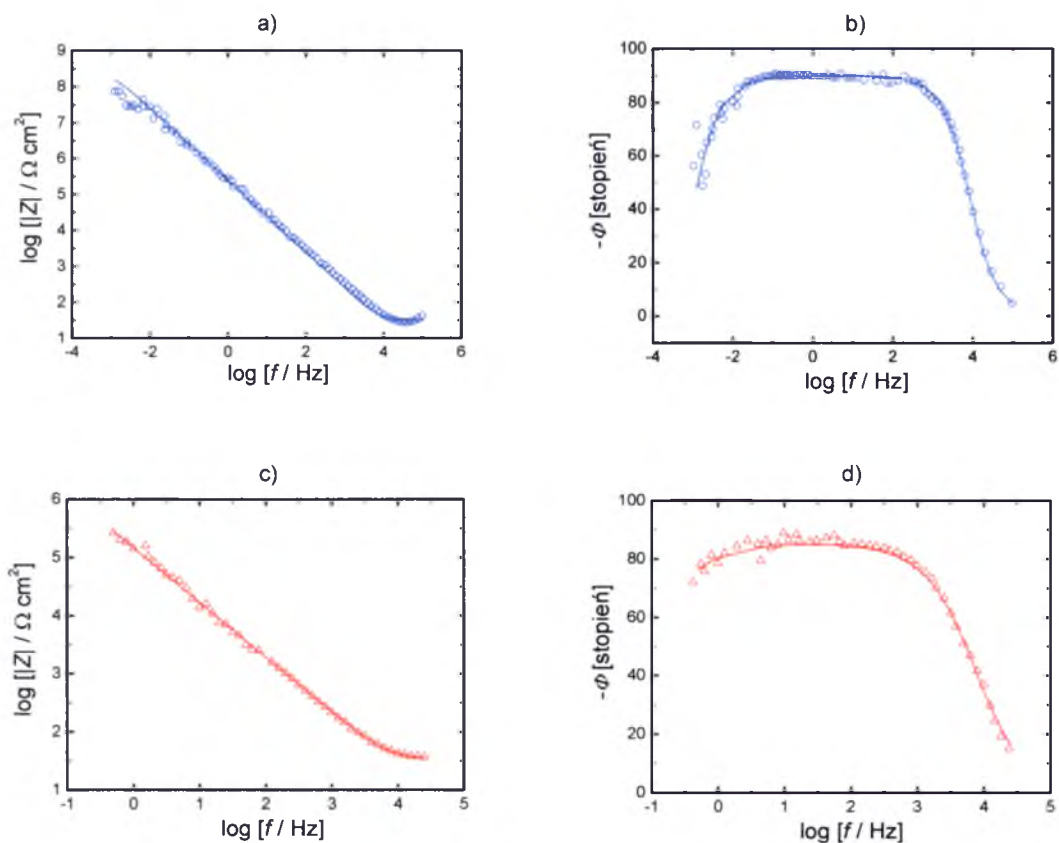
Rys. 62. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji anodowej $j = f(E)$ dla próbki NiTi po tlenoazotowaniu jarzeniowym zarejestrowana w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C.

6.2.2.3. *Charakterystyka impedancyjna warstw azotowanych i tlenoazotowanych*

Do szczegółowej charakterystyki kinetyki i mechanizmu korozji elektrochemicznej na warstwach azotowanych i tlenoazotowanych jarzeniowo posłużono się zmiennoprądową metodą EIS. Zarejestrowane wykresy Bode'a potwierdzają silne własności ochronne warstw azotkowych i tlenkowo-azotkowych. Szeroki zakres plateau oraz wysokie wartości oporu przeniesienia ładunku rzędu $M\Omega$ są charakterystyczne dla tego rodzaju materiału (**Rys. 63**). Ponadto widoczne jest tylko jedna stała czasowa dla obu modyfikacji. Szerszym zakresem plateau cechują się próbki azotowane. Spadek wartości modułu impedancji po tleno-azotowaniu jarzeniowym wskazuje na lepsze wartości odporności korozyjnej próbek azotowanych.

Dla wyjaśnienia zachowania impedancyjnego posłużono się, tak jak w przypadku próbek pasywowanych, modelem elektrycznego obwodu zastępczego, przedstawionego na **Rys. 9 (Załącznik 3.2)**. Błąd szczegółowy określenia parametrów był poniżej 15%.

Wartości ϕ_{dl} mieściły się w zakresie od 0,800 do 0,810. Parametr R_{ct} charakteryzuje się wyższą wartością ($40,86 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$) dla próbki azotowanej, która wykazuje najsilniejsze właściwości ochronne. Dla próbki po tleno-azotowaniu wartość R_{ct} jest niższa i wynosi $1,81 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. Parametr pojemności warstwy podwójnej, C_{dl} , jest większy dla próbki azotowanej, co świadczy o większym narażeniu powierzchni na korozję wżerową ze względu na wzrost jej rozwinięcia (**Tabela 26**).



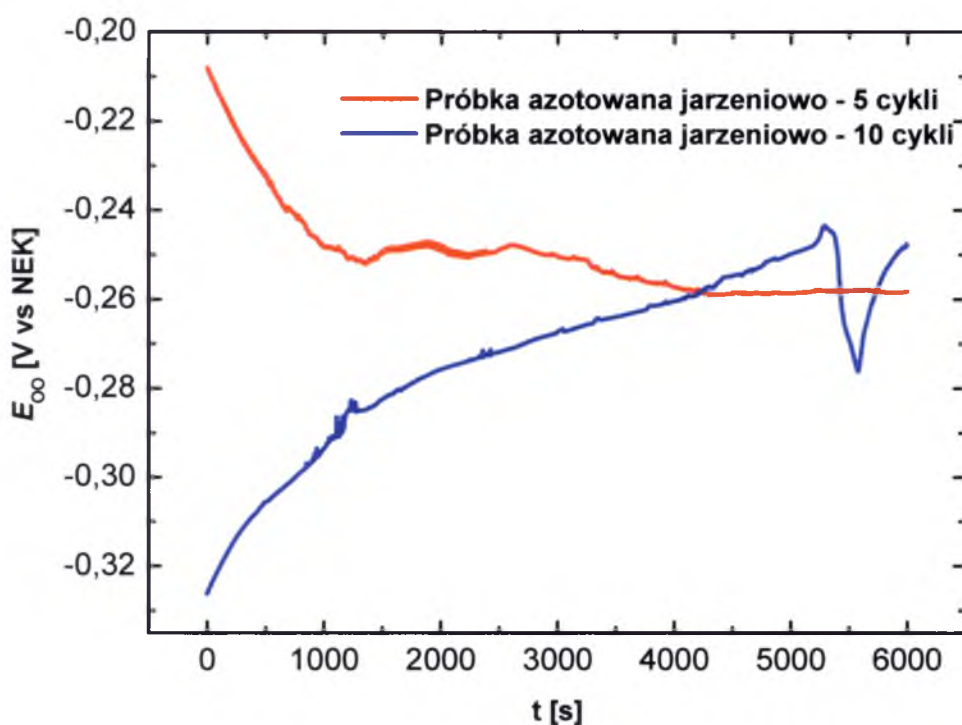
Rys. 63. Doświadczalne (symbole) i symulowane (linie) diagramy Bode'a w postaci $\log|Z|=f(\log f)$ i $\phi=f(\log f)$ dla próbki: a) i b) azotowanej oraz c) i d) tlenoazotowanej, rejestrowane w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C .

Tabela 26. Zestawienie parametrów elektrycznego obwodu zastępczego (**Rys. 9, Załącznik 3.2**), otrzymanych na podstawie pomiarów impedancji dla próbki azotowanej i tleno-azotowanej w roztworze Tyrode’a w temperaturze 37°C.

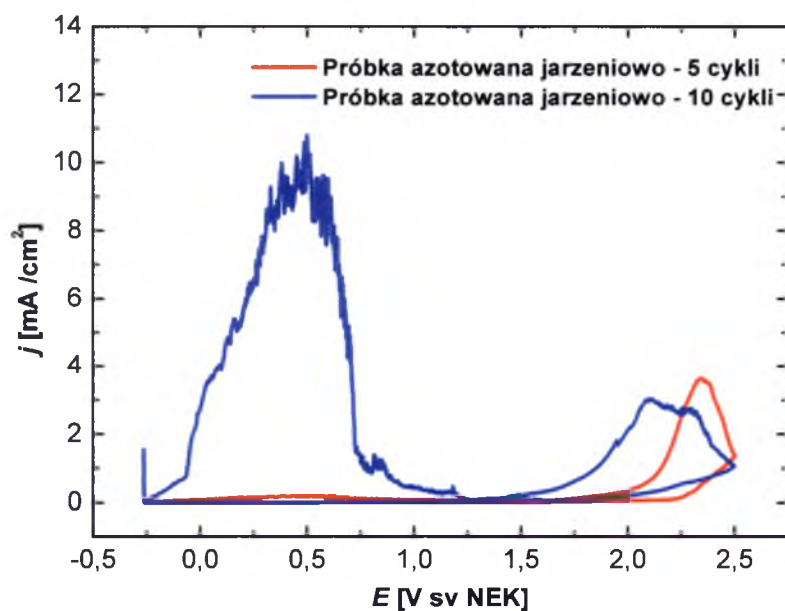
Rodzaj modyfikacji	Parametr				
	R_s [$\Omega\text{ cm}^2$]	R_{ct} [$M\Omega\text{ cm}^2$]	$CPE-T_{dl}$ [$F\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{\phi-1}$]	ϕ_{dl}	C_{dl} [$F\text{ cm}^{-2}$]
Azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.	25,76	40,86	$9,286\cdot10^{-7}$	0,800	$7,31\cdot10^{-7}$
Tleno-azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.	33,19	1,81	$1,148\cdot10^{-6}$	0,810	$1,11\cdot10^{-6}$

6.2.3. Odporność korozyjna wytworzonych warstw azotowanych i tlenoazotowanych na odkształcenia mechaniczne

Odporność korozyjna była również kryterium oceny stopnia uszkodzenia warstw podczas odkształceń mechanicznych związanych z indukowaniem efektów pamięci kształtu. W tym celu badano odporności korozyjną próbek stopu NiTi z wytworzonymi warstwami po 5-ciu i 10-ciu cyklach jednokierunkowego efektu pamięci kształtu. W przypadku próbki azotowanej potencjał obwodu otwartego obniżył się o 173 mV po 5 cyklach odkształceń i o 163 mV po 10 cyklach odkształceń (**Rys. 64**). Na krzywych polaryzacji anodowej widoczny jest szeroki zakres pasywny oraz bardzo szeroka pętla histerezy, podobnie jak w przypadku próbek nieodkształconych. Wartości potencjałów przebicia prawie nie uległy zmianie, co świadczy o tym, że warstwa nadal pełni funkcję ochronną przed przenikaniem niklu do środowiska organizmu ludzkiego. Dodatkowo na krzywej polaryzacji dla próbki po 10 cyklach odkształceń widoczne jest drugie maksimum związane z procesami utleniania powierzchni, co może potwierdzać, iż warstwa jest mocno naprężona.

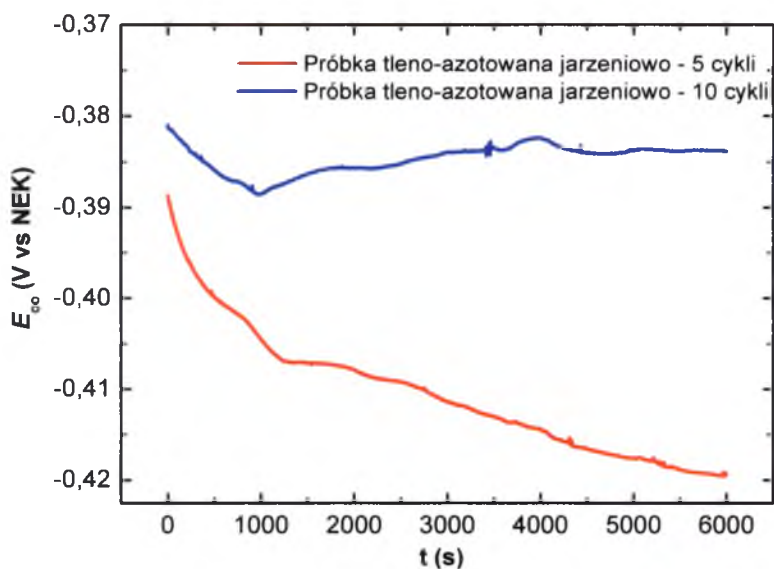


Rys. 64. Zmiana potencjału obwodu otwartego zarejestrowana dla próbki azotowanej jarzeniowo po 5 i 10 cyklach odkształceń mechanicznych, zarejestrowana w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C.



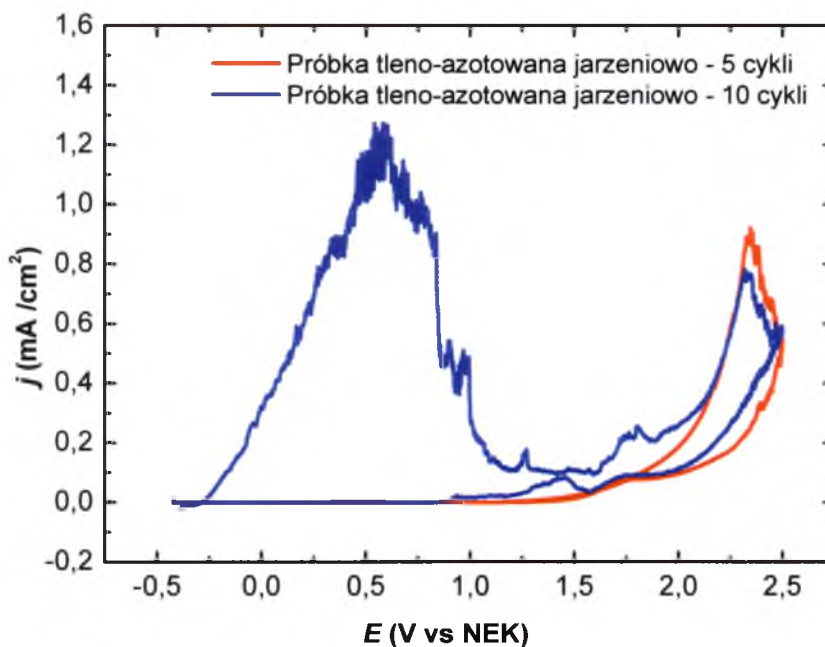
Rys. 65. Potencjodynamiczna krzywa polaryzacji anodowej $j = f(E)$ dla próbek NiTi po azotowaniu jarzeniowym po 5 i 10 cyklach odkształceń, zarejestrowana w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C.

W przypadku próbki tleno-azotowanej wartość potencjału obwodu otwartego zmalała o wartość 236 mV po 5 cyklach odkształceń i 201 mV po 10 cyklach odkształceń (**Rys. 66**). Na krzywych polaryzacji anodowej, tak jak w przypadku próbek azotowanych, widoczny jest szeroki zakres pasywacji oraz dodatkowo pojawia się zakres trans pasywny w przedziale potencjałów 1,5 – 2V (**Rys. 67**). Szerokie pętle histerezy świadczą o stabilnym charakterze powstających wżerów. Tak jak to miało miejsce dla próbek po azotowaniu jarzeniowym potencjały przebicia nie uległy zmianie, a na krzywej potencjodynamicznej po 10 cyklach odkształceń widoczne jest maksimum związane z procesami katodowymi, świadczące o możliwych naprężeniach występujących w warstwach związanych z ich cyklicznym odkształceniem mechanicznym.



Rys. 66. Zmiana potencjału obwodu otwartego zarejestrowana dla próbki tlenoazotowanej jarzeniowo po 5 i 10 cyklach odkształceń mechanicznych w roztworze Tyrode’a w temperaturze 37°C.

W **Tabeli 27** zestawiono parametry odporności korozyjnej próbek poddanych modyfikacji powierzchni po 5 i 10 cyklach jednokierunkowego efektu pamięci kształtu.

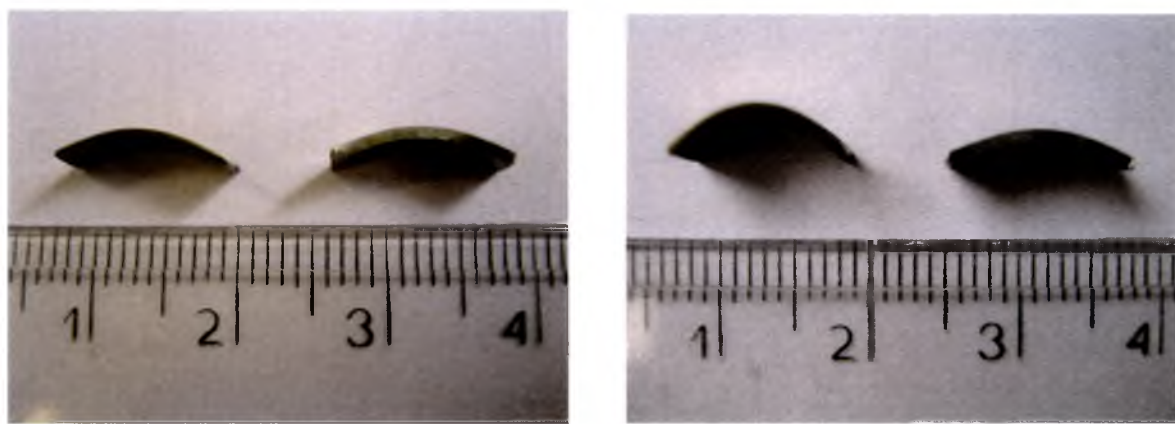


Rys. 67. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji anodowej $j = f(E)$ dla próbek NiTi po tleno-azotowaniu jarzeniowym, po 5 i 10 cyklach odkształceń w roztworze Tyrode'a w temperaturze 37°C.

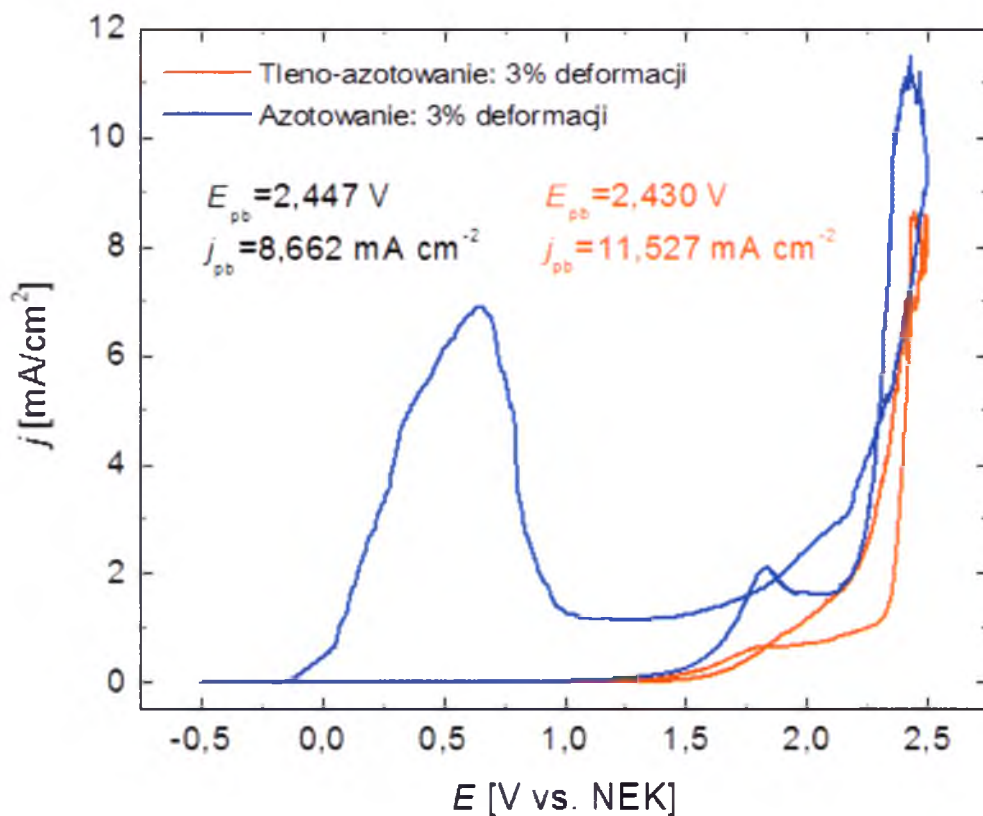
Tabela 27. Zestawienie parametrów odporności korozyjnej uzyskanych na podstawie charakterystyki potencjodynamicznej $j=f(E)$ anodowego zachowania próbek NiTi modyfikowanych powierzchniowo w wyniku azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego.

Rodzaj modyfikacji	E_{kor} [V]	E_{pb} [V]	j_{pb} [mA cm ⁻²]
Azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.	-0,085	2,426	0,516
Tleno-azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.	-0,183	2,396	0,708
Azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.+cyklowanie (5 cykli)	-0,258	2,343	3,662
Azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.+ cyklowanie (10 cykli)	-0,248	2,286	3,044
Tleno-azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.+ cyklowanie (5 cykli)	-0,419	2,346	0,920
Tleno-azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.+ cyklowanie (10cykli)	-0,384	2,317	0,782

Badania odporności korozyjnej przeprowadzono również na próbkach azotowanych i tleno-azotowanych jarzeniowo w stanie odkształconym (**Rys. 68**). Zastosowano 3 i 6,5% deformację. Badania te wykonano na stopie NiTi posiadającym w temperaturze otoczenia strukturę martenzytyczną. Na krzywych potencjodynamicznych zarówno dla próbki azotowanej jak i tleno-azotowanej po 3% deformacji widoczny jest szeroki zakres pasywny do 1,5 V oraz dodatkowy zakres transpasywny od wartości 1,75 do 2,25 V (**Rys. 69** i **Rys. 70**). Jedynie dla próbki azotowanej widoczne jest maksimum mogące świadczyć, tak jak w przypadku próbek cyklowanych, o naprężeniach w warstwie.

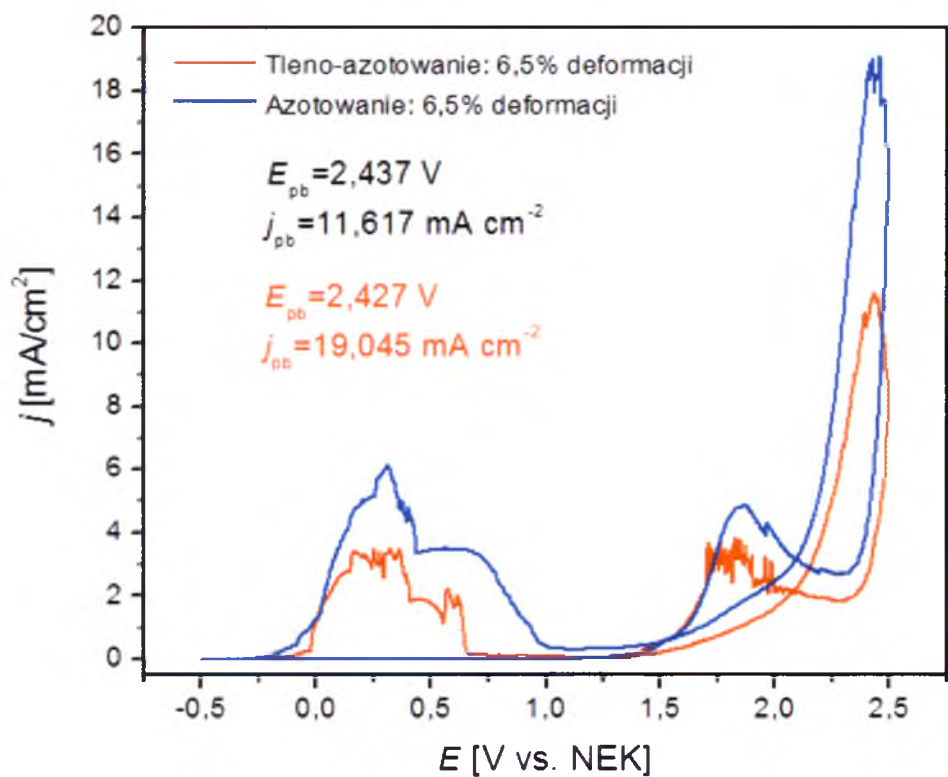


Rys. 68. Zdjęcia makroskopowe próbek azotowanych i tlanoazotowanych poddanych deformacji: a) 3% i b) 6,5%.



Rys. 69. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji anodowej $j = f(E)$ dla próbek NiTi po tlenoazotowaniu jarzeniowym i 3% deformacji, zarejestrowane w roztworze Tyrode'a w temp. 37°C.

W przypadku większego stopnia deformacji maksima są już widoczne dla obu sposobów modyfikacji powierzchniowej, świadczące o procesach związanych z utlenianiem, a więc o defektach lub naprężeniach występujących w warstwie.



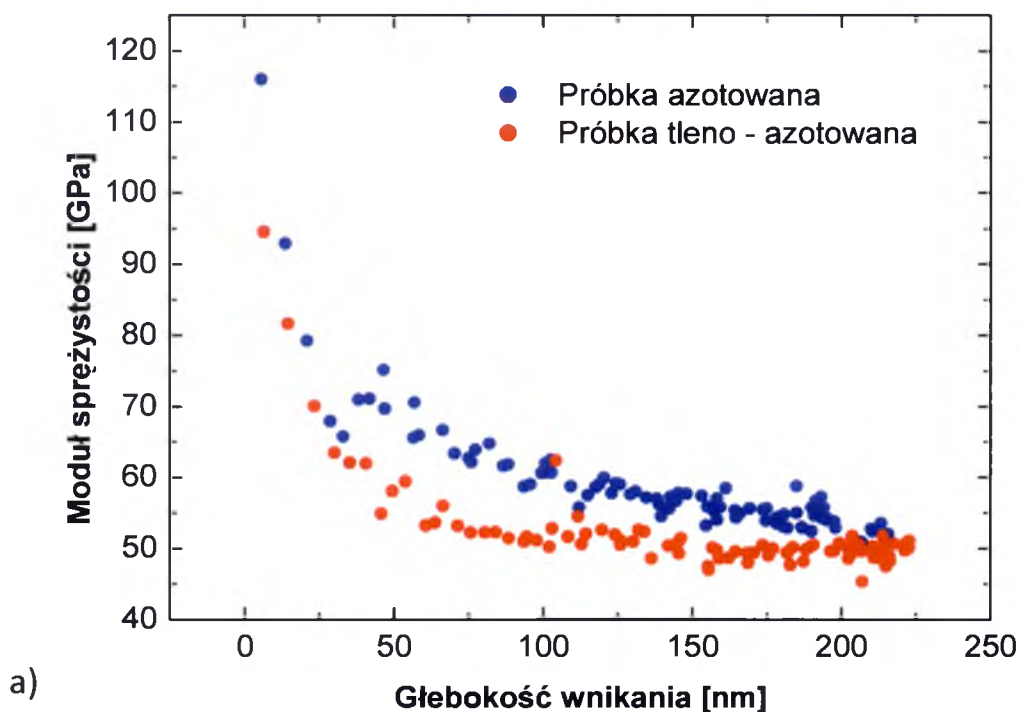
Rys. 70. Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji anodowej próbek NiTi po tlenoazotowaniu jarzeniowym i 3% deformacji, zarejestrowane w roztworze Tyrode’a w temperaturze 37°C.

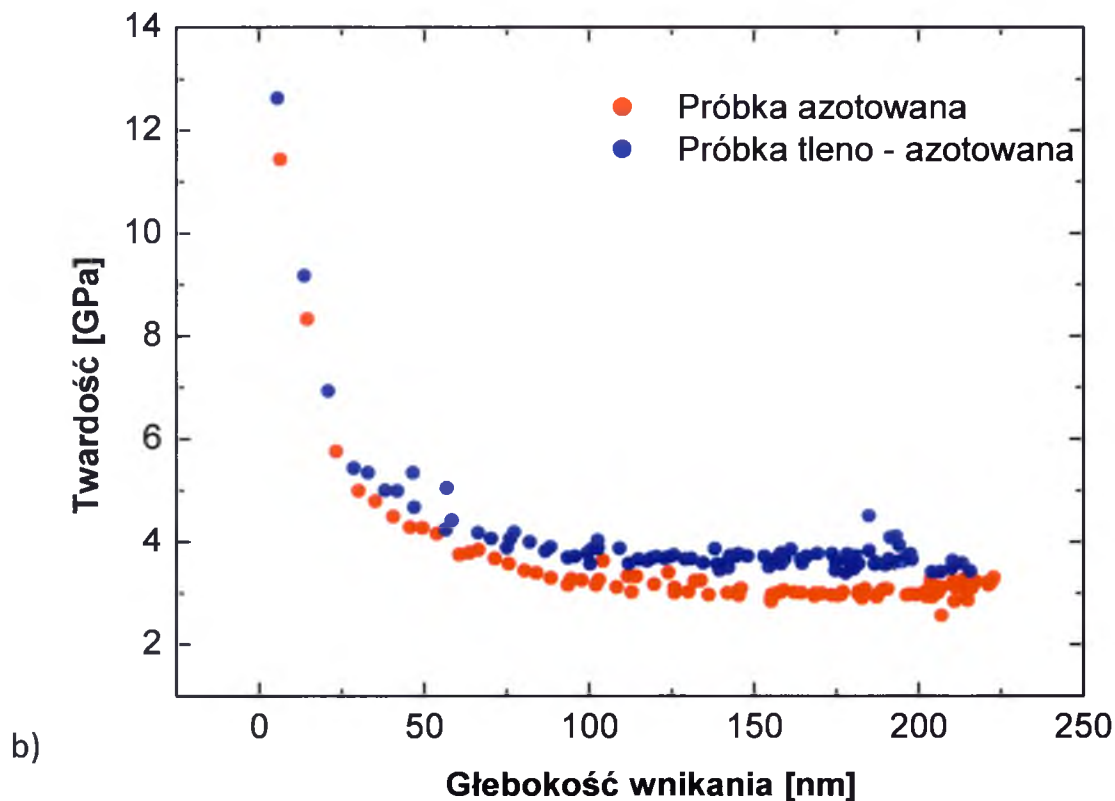
Tabela 28. Zestawienie parametrów odporności korozyjnej uzyskanych na podstawie charakterystyki potencjodynamicznej $j=f(E)$ anodowego zachowania próbek deformowanych 3 i 6%.

Rodzaj modyfikacji	Stopień deformacji	E_{kor} [V]	E_{pb} [V]	j_{pb} [mA cm ⁻²]
Azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.	3%	-0,114	2,430	11,527
	6,5%	-0,253	2,437	19,045
Tleno-azotowanie jarzeniowe 300°C/30min.	3%	-0,250	2,447	8,662
	6,5%	-0,277	2,437	11,617

6.2.4. Twardość i właściwości sprężyste wytworzonych warstw

Twardość oraz właściwości sprężyste wytworzonych warstw azotowanych i tleno-azotowanych badano wykorzystując metodę nanoindentacji. Wyniki zmian twardości oraz modułu Younga wraz ze wzrostem głębokości wnikania wglębnika przedstawiono na Rys. 71. Badania wykazały, iż warstwy azotowane odznaczają się nieco wyższą twardością oraz wyższym modułem sprężystości w stosunku do warstw tlenkowo-azotowych. Najwyższe wartości badanych właściwości wytworzone warstwy wykazywały w części przypowierzchniowej. Wraz z odległością od powierzchni warstw właściwości te ulegały obniżaniu. Zmiany te obserwowano do głębokości ok. 100nm. Po osiągnięciu tej głębokości wartości twardości oraz modułu sprężystości stabilizują się wokół wartości 3,5 GPa w przypadku twardości i 50-60 GPa w przypadku modułu sprężystości. O ile charakter zmian twardości dla obydwu rodzajów warstw jest praktycznie ten sam, o tyle w przypadku modułu sprężystości warstw azotowanych zmiany te mają bardziej łagodny przebieg.





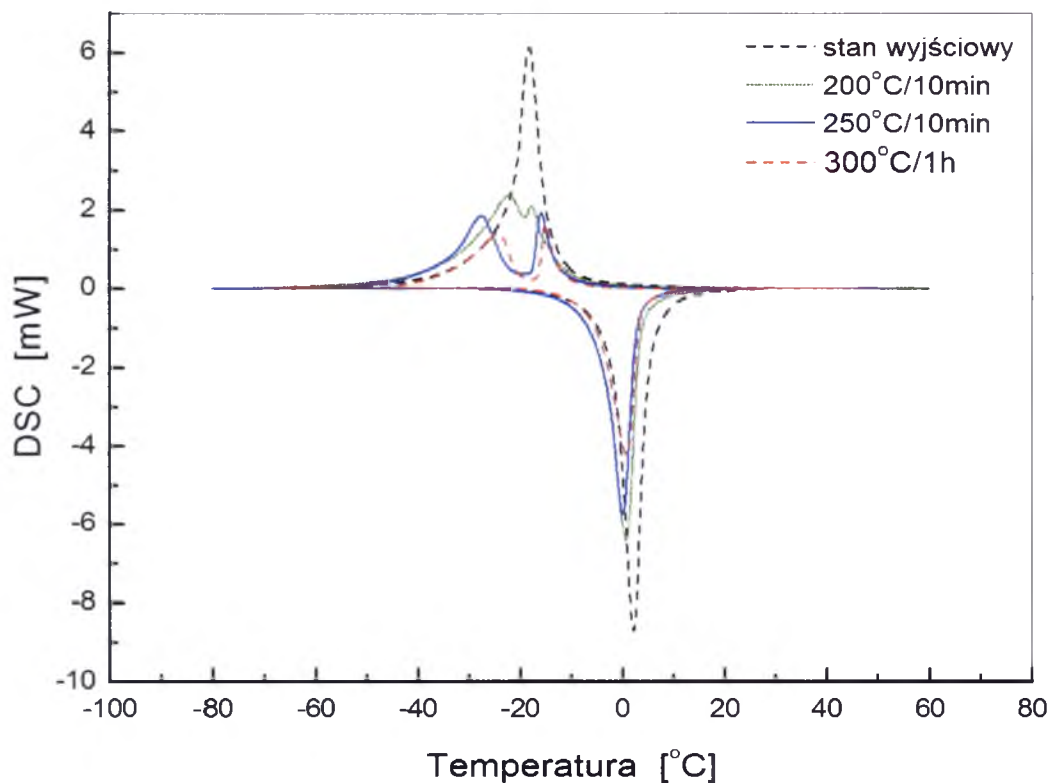
Rys. 71. Zmiana wartości modułu sprężystości (a) oraz twardości (b) wraz ze wzrostem głębokości wnikania wgłębnika dla próbki azotowanej i tleno – azotowanej.

6.2.5. *Wpływ niskotemperaturowego procesu jarzeniowego na efekty pamięci kształtu i strukturę stopu NiTi*

Ponieważ zarówno proces azotowania jak i tleno – azotowania prowadzono w podwyższonej temperaturze, konieczne stało się zbadanie wpływu niskotemperaturowej obróbki jarzeniowej na zjawisko pamięci kształtu i strukturę stopu NiTi. W tym celu analizowano przebieg odwracalnej przemiany martenzytycznej, zmiany stopnia odzysku kształtu oraz efektu nadspężystości w zależności od temperatury procesu jarzeniowego.

Na **Rys.72** przedstawiono przebieg przemiany martenzytycznej podczas chłodzenia oraz przemiany odwrotnej podczas grzania dla próbki w stanie wyjściowym oraz dla próbek poddanych procesowi tleno-azotowania jarzeniowego w szerszym zakresie

temperatur, tj. 200, 250 i 300 °C. Wartości temperatur charakterystycznych, wyznaczone metodą DSC, zamieszczono w Tabeli 29.



Rys. 72. Krzywe DSC dla stopu NiTi po tlenoazotowaniu jarzeniowym w zakresie temperatur 200 – 300°C.

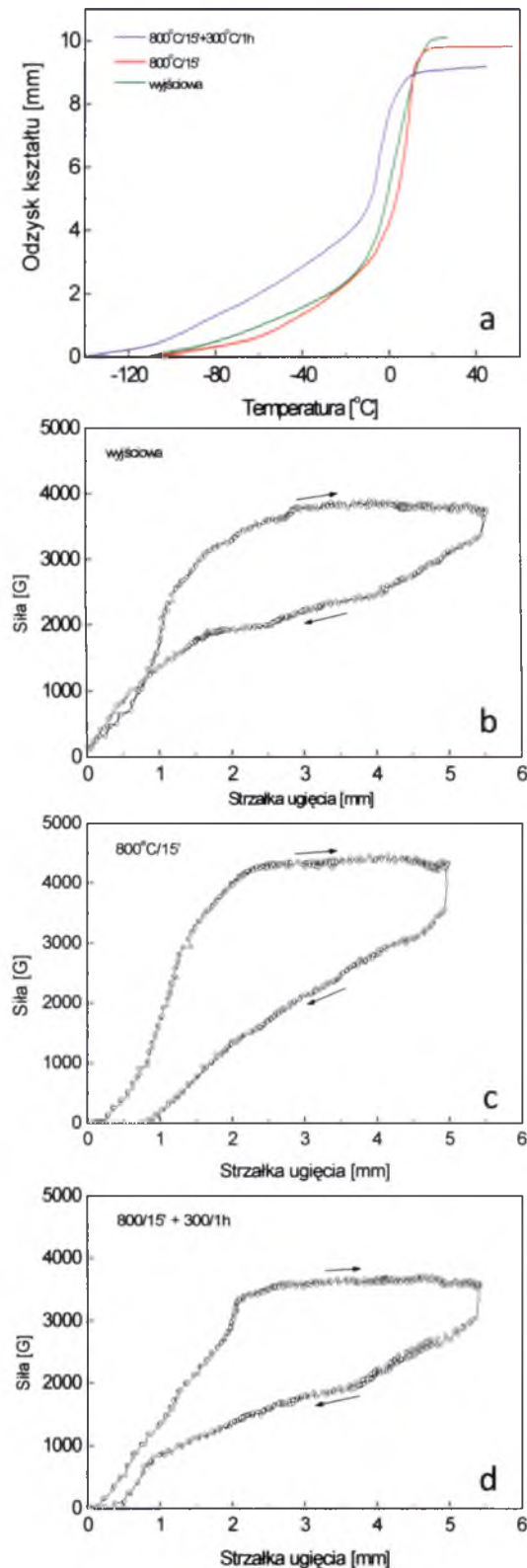
W stanie wyjściowym przemiana ma charakter jednostopniowy oraz zachodzi w zakresie temperatur $A_f - M_f$ równym 27,2°C. Histerezy przemiany martenzytycznej $M_s - M_f$ i przemiany odwrotnej $A_s - M_f$ wynoszą odpowiednio 7,6 i 6,9°C. Proces tlenoazotowania w niskich temperaturach powoduje zmianę jedynie wartości temperatury końca przemiany martenzytycznej w wyniku, czego prowadzi do poszerzenia pętli histerezy przemieniania $M_s - M_f$. W przypadku próbek poddanych procesowi modyfikacji powierzchniowej w temperaturze 300°C, przemiana nabrała charakteru przemiany dwustopniowej $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$. Przyczyną występowania przemiany dwustopniowej upatruje się w procesie wydzielania fazy Ni_3Ti_4 .

Tabela 29. Temperatury charakterystyczne i entalpia przemiany dla stopu NiTi poddanego procesowi tlenoazotowania jarzeniowego.

Parametry obróbki jarzeniowej	B2→B19'			B19'→B2		
	M _s [°C]	M _f [°C]	Q [J/g]	A _s [°C]	A _f [°C]	Q [J/g]
Stan wyjściowy	-14,4	-22	15,8	-1,7	5,2	-18,0
200°C/10min	-13,8	-32	14,3	-5,3	3,5	-17,4
250°C/10min	-12,9	-34,7	10,4	-3,0	0,8	-17,5
300°C/1h	-12,7	-38,7	9,7	-3,3	0,5	-16,8

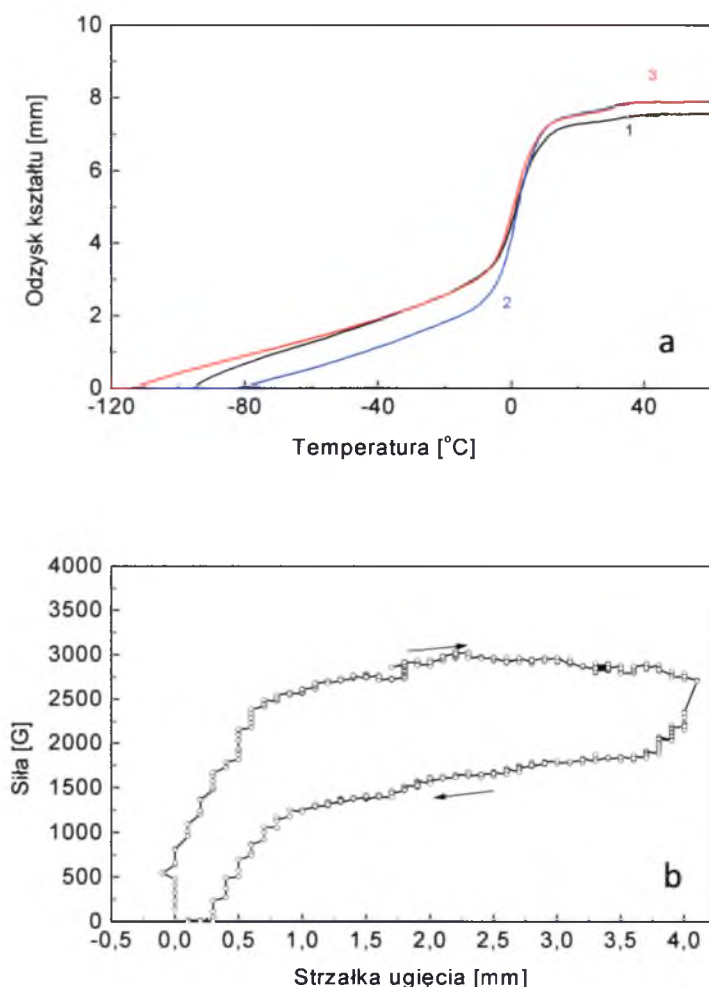
Badano również wpływ procesu obróbki jarzeniowej na efekt pamięci kształtu oraz zjawisko nadsprężystości. Badania te przeprowadzono, według standardu ASTM 2082-01 [87], na stopie NiTi poddanym obróbce cieplnej zbliżonej parametrami do parametrów niskotemperaturowego procesu jarzeniowego jak i po tlenoazotowaniu jarzeniowym (**Rys.73**).

W stanie wyjściowym oraz po hartowaniu z temperatury 800°C stop NiTi charakteryzuje się pełnym odzyskiem kształtu (**Rys.73a**). Wyżarzanie stopu w temperaturze 300°C w czasie 1 godz. powoduje niewielki spadek stopnia odzysku kształtu. Nieco inne zmiany widoczne są na krzywych siła – odkształcenie ($F - \epsilon$). Stop w stanie wyjściowym charakteryzuje się domkniętą pętlą zmian odkształcenia podczas obciążania i odciążania (**Rys.73b**). Jest to przebieg zmian dla krzywych $F - \epsilon$ charakterystyczny dla indukowania efektu nadsprężystości w stopach NiTi. Przeprowadzona obróbka cieplna powoduje pogorszenie kształtu krzywej podczas odciążania. Wpływa natomiast na poprawę liniowości zmian odkształcenia podczas obciążania stopu. W tym przypadku widoczny jest szeroki zakres odkształcania przy stałej wartości działającej siły (**Rys.73c-d**).

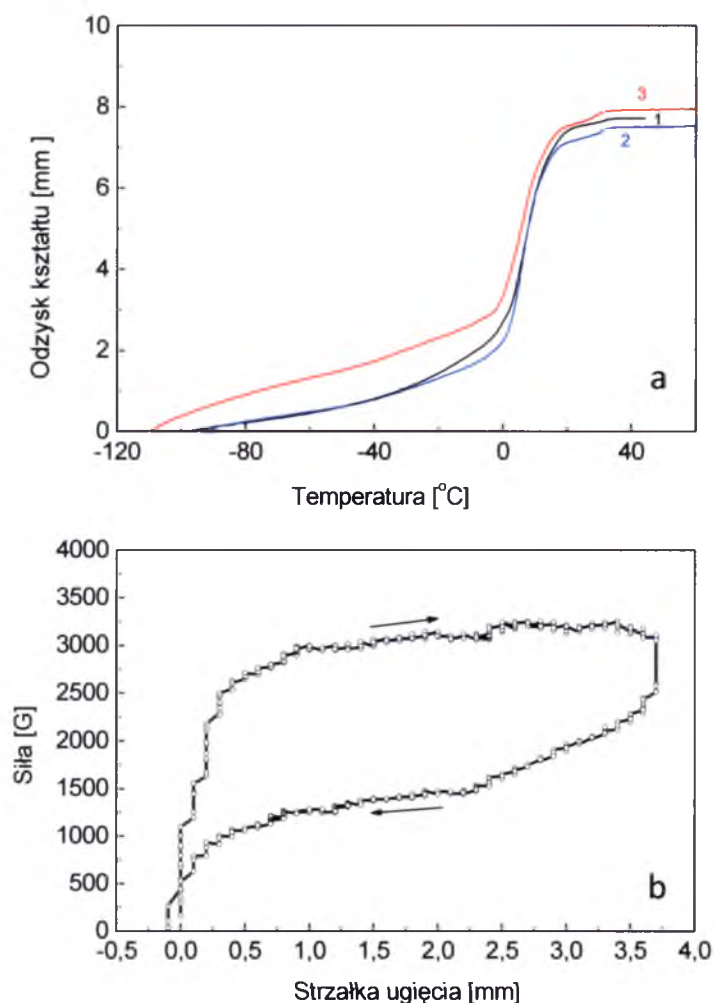


Rys. 73. Charakterystyka jednokierunkowego efektu pamięci kształtu a) oraz efektu nadspężystości w stopie NiTi w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej stopu: b) w stanie wyjściowym, c) w stanie zahartowanym z temperatury 800°C oraz d) po hartowaniu i niskotemperaturowym wyżarzaniu w temperaturze 300°C w czasie 1 godz.

Poddanie stopu NiTi procesowi azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego powoduje niewielkie zmiany, zarówno ilościowe jak i jakościowe, efektów pamięci kształtu. Proces jarzeniowy prowadzony w temperaturze 300°C w czasie 30 min. obniża stopień odzysku kształtu do ok. 80%. Uzyskany w wyniku procesu jarzeniowego efekt pamięci kształtu wykazuje dużą stabilność, o czym świadczy zachowanie się krzywych odzysku dla kolejnych trzech cykli (**Rys. 74a, 75a**). Pozytywny wpływ procesu jarzeniowego na efekt nadspężystości widoczny jest na krzywych $F - \varepsilon$ (**Rys. 74b, 75b**). Nastąpiło wyraźne poszerzenie zakresu odkształceń przy praktycznie stałych obciążeniach. Ponadto, odkształcenia te zachodzą przy znacznie niższych wartościach działających sił. Fakt poprawy właściwości nadspężystych stopu poddanego obróbce jarzeniowej to efekt zachodzącego, w temperaturze 300°C, procesu wydzieleniowego [88].



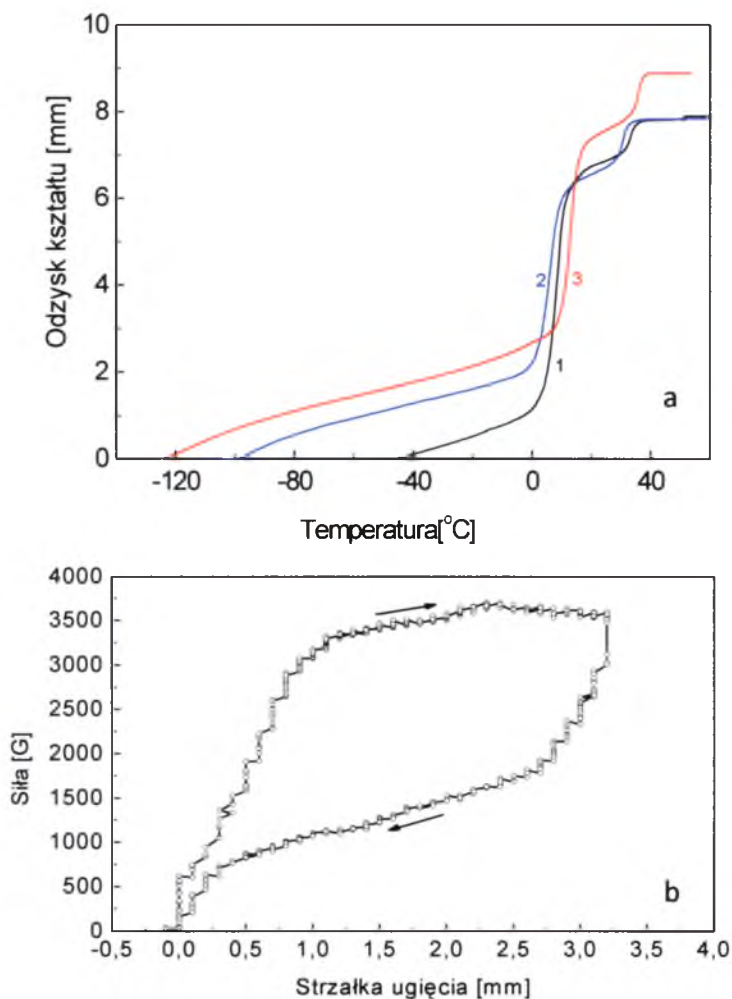
Rys. 74. Charakterystyka jednokierunkowego efektu pamięci kształtu (a) oraz efektu nadspężystości (b) w stopie NiTi po azotowaniu jarzeniowym w temperaturze 300°C w czasie 30 min.; 1, 2, 3 – liczba cykli jednokierunkowego efektu pamięci kształtu.



Rys. 75. Charakterystyka jednokierunkowego efektu pamięci kształtu (a) oraz efektu nadspężystości (b) w stopie NiTi po tlenoazotowaniu jarzeniowym w temperaturze 300°C w czasie 30 min.; 1, 2, 3 – liczba cykli jednokierunkowego efektu pamięci kształtu.

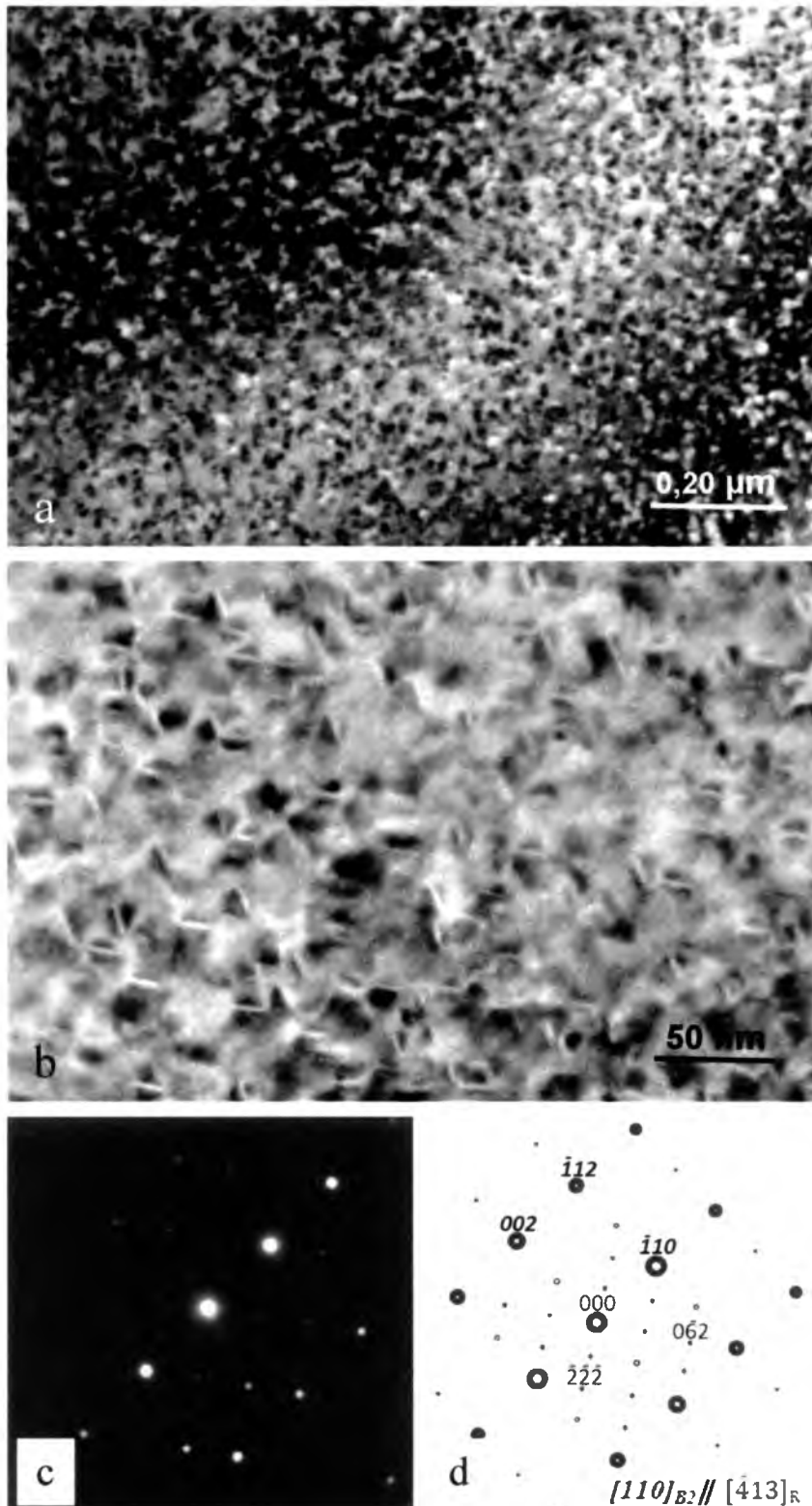
Specjalnie przeprowadzona obróbka cieplna, w celu otrzymania odpowiednio wysokiego efektu nadspężystości, nie dała już tak dobrego efektu. Obróbka ta polegała na poddaniu stopu NiTi, przed procesem tlenoazotowania jarzeniowego, wyżarzaniu w temperaturze 500°C w czasie 15 min. Wprawdzie, uzyskano właściwe domknięcie pętli naprężenie – odkształcenie, ale odkształcenie to miało miejsce w znacznie węższym zakresie (**Rys. 76b**). Ponadto na krzywych odzysku kształtu zaobserwowano, w temperaturze powyżej ok. 5°C, zakłócenia, które świadczą, że zachodząca podczas nagrzewania odwrotna przemiana martenzytyczna zachodzi dwustopniowo: B19' → R → B2 (**Rys. 76a**). Taki charakter odwrotnej przemiany martenzytycznej nie posiada jednak wpływu na stopień odzysku kształtu (**Rys. 73a, 74a i 75a**). Powoduje jedynie

kilkustopniowe przesunięcie temperatury końca odzysku kształtu w kierunku wyższych temperatur. Nieznaczny wpływ fazy R na efekt pamięci kształtu można było już zauważyć na krzywych odzysku kształtu dla stopu azotowanego i tlenoazotowanego jarzeniowo w temperaturze 300°C (**Rys. 74a, 75a**).

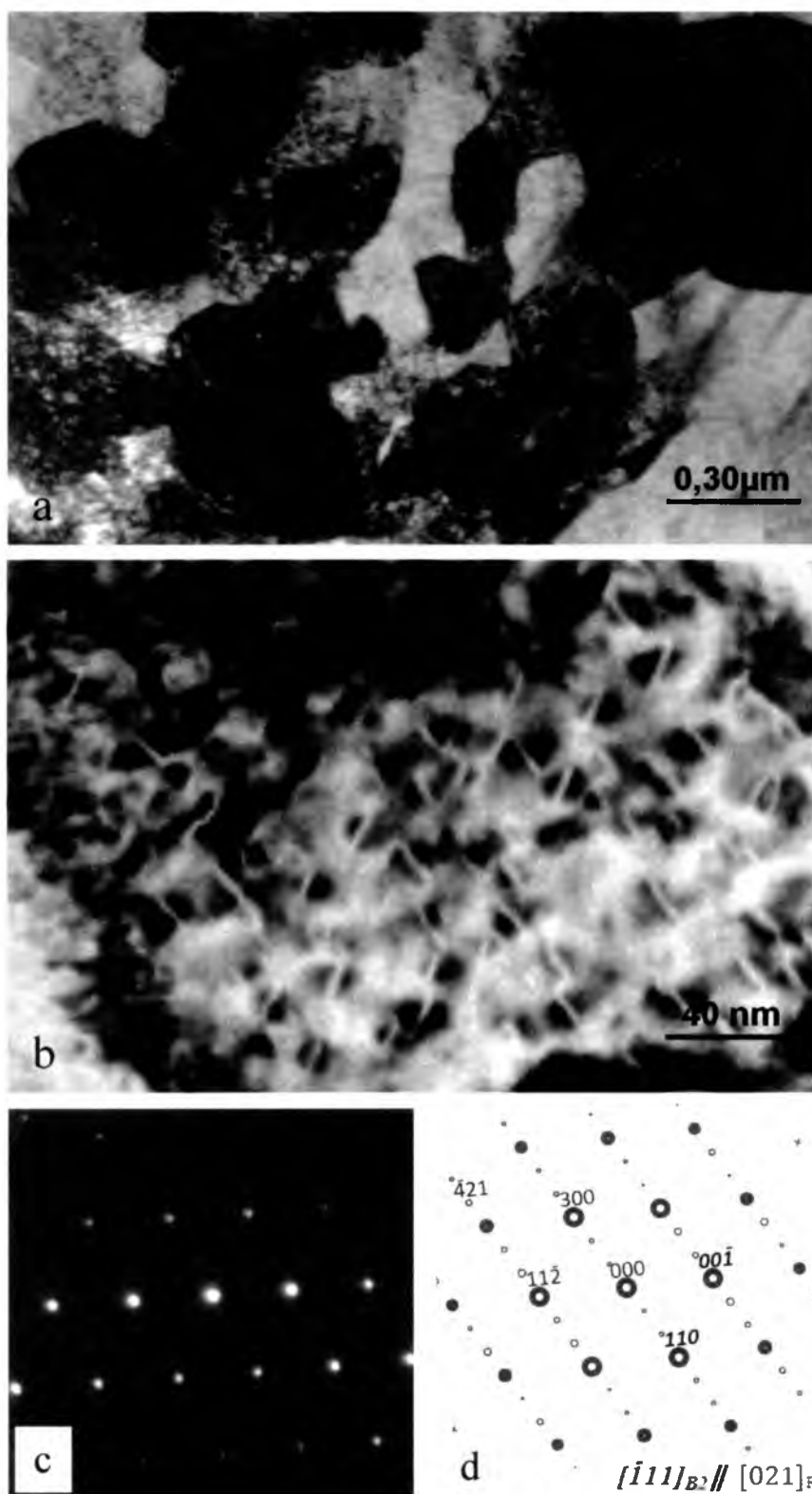


Rys. 76. Charakterystyka jednokierunkowego efektu pamięci kształtu (a) oraz efektu nadspężystości (b) w stopie NiTi po tlenoazotowaniu jarzeniowym w temperaturze 300°C w czasie 30 min. Przed tlenoazotowaniem stop został poddany wyżarzaniu w temperaturze 500°C w czasie 15 min.; 1, 2, 3 – liczba cykli jednokierunkowego efektu pamięci kształtu.

Badania przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykazały, że obróbka jarzeniowa prowadzona w temperaturze 300°C prowadzi już do procesu wydzielania dyspersyjnych, koherentnych wydzieleni fazy Ni_3Ti_4 . Obecność tych wydzieleni powoduje, że przemiana martenzytyczna zachodzi dwustopniowo, z udziałem fazy R (**Rys. 77**). Podobny efekt wydzieleniowy występuje w stopie poddanym starzeniu w temperaturze 500°C, w celu wywołania efektu nadsprężystości (**Rys. 78**). W tym przypadku, podwyższenie temperatury wyżarzania do 500°C, pomimo krótszego czasu wytrzymywania w tej temperaturze, powoduje, że wydzielone cząstki fazy Ni_3Ti_4 charakteryzują się większym rozmiarem, a intensywność refleksów pochodzących od fazy R jest znacznie mniejsza.



Rys. 77. Struktura stopu NiTi poddanego tlenoazotowaniu w temperaturze 300°C w czasie 30 min.: a), b) wydzielienia fazy Ni_3Ti_4 oraz fazy R w osnowie fazy macierzystej B2, c) elektronogram z obszaru (b), d) – diagram elektronogramu.



Rys. 78. Struktura stopu NiTi deformowanego a następnie poddanego starzeniu w temperaturze 500°C w czasie 15 min.: a), b) wydzielenia fazy Ni_3Ti_4 oraz fazy R w osnowie fazy macierzystej B2, c) elektronogram z obszaru (b), d) diagram elektronogramu.

7. Dyskusja wyników

Pierwszoplanowym problemem podjętym w pracy było wytworzenie warstw poprawiających biokompatybilność, zdolnych do odkształceń mechanicznych w zakresie indukowania efektów pamięci kształtu. Jak wykazano w części literaturowej dotychczasowe techniki wytwarzania warstw wierzchnich nie dają zadowalających rezultatów. Wytworzone warstwy są stosunkowo grube oraz wykazują małą adhezję do podłoża. Ponadto w zdecydowanej większości przypadków nie przeprowadzono badań wpływu warunków wytwarzania tych warstw na efekt nadspężystości czy efekt pamięci kształtu jak również nie dokonano dokładnej charakterystyki odporności korozyjnej. Jedynie w przypadku warstw diamentopodobnych zbadano wpływ procesu ich wytwarzania na efekt nadspężystości [64,74]. Wynikiem takiego stanu rzeczy jest fakt, że tego rodzaju modyfikacje powierzchni mogą mieć zastosowanie jedynie dla podwyższenie biokompatybilności lub ścieralności elementów pracujących w warunkach statycznych, a więc nie wykorzystujących specyficznych właściwości użytkowych stopów NiTi. Wyjątkiem są warstwy pasywowane, które tworzą się samorzutnie w wyniku pasywacji w parze wodnej w procesie sterylizacji implantów i narzędzi [31,32,33]. Warstwy te spełniają większość z wymienionych wymagań z wyjątkiem zbyt małej grubości, której konsekwencją jest mała odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz średniej wielkości odporność korozyjna.

Celem pracy było wytworzenie warstw wierzchnich na stopie NiTi, przeznaczonym na implanty medyczne i narzędzia chirurgiczne, wykorzystującym efekty pamięci kształtu, a więc pracującym w warunkach dynamicznych oraz podwyższonych, w stosunku do warstw pasywowanych w parze wodnej, właściwościach. Do wytworzenia takich warstw wykorzystano proces niskotemperaturowego azotowania jarzeniowego, którego zastosowanie dało już pierwsze pozytywne wyniki [52,53].

W początkowym etapie realizacji pracy zajęto się jeszcze raz, pomimo licznych danych literaturowych, warstwami pasywowanymi w autoklawie parowym. Badano głównie wpływ czasu pasywowania na strukturę i właściwości tych warstw. Szczególną uwagę zwrócono na ich odporność korozyjną. W literaturze, charakterystyka warstw pasywowanych ograniczała się jedynie do podania podstawowych parametrów odporności korozyjnej, jak: potencjał korozyjny (E_{kor}), potencjał przebicia (E_{pb})

i ewentualnie prąd przebicia (j_{pb}), bez wnikania w mechanizm i kinetykę korozji wżerowej.

Pasywacja jako metoda poprawy biokompatybilności stopu NiTi jest powszechnie stosowana ze względu na swoją prostotę oraz niski koszt. Sterylizację w przegrzanej parze wodnej przeprowadza się do wyjałowienia narzędzi chirurgicznych oraz implantów przed umieszczeniem ich w środowisku organizmu ludzkiego. Długość czasu pasywacji prowadzi do wzrostu grubości warstwy pasywowanej jak i jej rozwinęcia. Otrzymane warstwy mają charakter amorficzny oraz bardzo dużą gładkość w wyniku czego na ich powierzchni nie będą osadzać się trombocyty (**Rys. 50, Tabele 20, 21**). Przekroczenie czasu pasywacji powyżej 120 minut prowadzi do silnego rozwinęcia powierzchni, o czym świadczy długi czas ustalania się równowagi jonowej podczas rejestracji potencjału obwodu otwartego (**Rys. 52**). Ponadto długość czasu pasywacji praktycznie nie wpływa na wartości potencjału korozyjnego i potencjału przebicia, które dla wszystkich czasów pasywacji wynoszą odpowiednio ok. - 490mV i 1,9 V (**Tabela 22**). Wartości te świadczą o bardzo dobrej jakości wytworzonych, tą techniką, warstw. Szczególnie dotyczy to potencjału przebicia. Wartości potencjału przebicia podawane w literaturze dla cienkich warstw pasywowanych są poniżej 1,3 V [2, 4, 33, 57].

Otrzymane warstwy pasywowane cechują się dużą odpornością na korozję wżerową. Pętle histerezy są bardzo wąskie, co świadczy o bardzo szybkiej repasywacji warstw poddanych działaniu środowiska korozyjnego (**Rys. 53**). Przyczyną korozji w środowisku płynów ustrojowych są powszechnie obecne aniony chlorkowe. Jednakże warstewki pasywne można zaliczyć do materiałów samoleczących się, które już w obecności niewielkiej ilości tlenu repasywują się, ze względu na duże powinowactwo tlenu do tytanu. Zjawisko to jest pożądane ze względu na fakt, że nawet, gdyby doszło do uszkodzenia warstewki podczas implantacji, dojdzie do jej odtworzenia w środowisku organizmu ludzkiego.

Pomiary impedancyjne potwierdzają, że otrzymane warstwy pasywowane należą do grupy materiałów o wysokiej odporności korozyjnej. Na wykresach Bode'a widać plateau w szerokim zakresie częstotliwości, co jest charakterystyczne dla tego rodzaju materiału (**Rys. 54**). Zastosowany model teoretyczny wykazuje, iż warstwę pasywowaną można podzielić na dwie podwarstwy (**Rys. 56**). Podwarstwa leżąca bliżej podłoża zwana warstwą barierową, która nie dopuszcza do kontaktu elektrolitu

z materiałem podłoża. Podwarstwa leżąca bliżej powierzchni ulega zniszczeniu podczas badań potencjodynamicznych w wyniku wytworzenia się w niej wżerów. Jednakże ochrona przez cały okres użytkowania implantu przed uwalnianiem jonów niklu do organizmu jest zapewniona przez podwarstwę barierową oraz szybką repasywację.

Wyznaczone właściwości korozyjne warstw pasywowanych stały się punktem odniesienia dla właściwości korozyjnych, badanych w pracy, warstw azotowanych i tleno-azotowanych.

Głównym problemem, którego rozwiązania podjęto się w niniejszej pracy było wytworzenie warstw azotowanych i tleno-azotowanych, o właściwościach konkurencyjnych w stosunku do warstw pasywowanych. Do otrzymania takich warstw wykorzystano technikę jarzeniową. Ponieważ jest to wysokotemperaturowa metoda modyfikacji powierzchni, należało tak dobrać parametry procesu, aby otrzymać warstwy o określonej grubości, o żądanej strukturze oraz pozbawionej względnie ograniczonej do minimum obecności warstwy pośredniej, złożonej z fazy międzymetalicznej. Jak wykazały wcześniejsze badania warunki te mogą spełnić warstwy wytworzone w stosunkowo krótkim czasie i temperaturze poniżej 400°C [52]. Ponadto, zastosowana temperatura azotowania nie powinna spowodować większych zmian w strukturze metastabilnego podłoża, które mogłyby niekorzystnie wpłynąć na wielkość efektu pamięci kształtu.

Wytworzone, metodą jarzeniową, w temperaturze 300°C, w czasie 0,5 h warstwy azotkowe (TiN) i tlenkowo-azotkowe (TiN + TiO₂) cechują się strukturą nanokrystaliczną z dużym udziałem fazy amorficznej i grubości rzędu 50 nm (**Rys. 57,58, Tabela 25**). Obniżenie temperatury procesu do 300°C oraz skrócenie czasu do 0,5 h spowodowało brak warstwy pośredniej, złożonej z kruchej, międzymetalicznej fazy Ti₂Ni takiej jak w przypadku stosowania podczas procesu wyższych temperatur [15,18] czy stosowania innej techniki wytwarzania [50]. W obszarze tym obserwowano jedynie silnie zdeformowaną strukturę fazy macierzystej (**Rys. 57**).

Wytworzenie warstw azotkowej i tlenkowo-azotkowej prowadzi do podwyższenia odporności korozyjnej. Wartości potencjału przebicia dla obu warstw wynosiły ok. 2,5 V (**Rys. 61,62**), znacznie więcej niż w przypadku warstw pasywnych utworzonych w autoklawie. Wyższy jest również potencjał korozyjny. Natomiast, pętle histerezy na krzywych potencjodynamicznych są znacznie szersze (**Tabela 22**). Jest to skutek niszczenia warstwy w wyniku działania korozji wżerowej. W miejsce wżerów

pojawia się warstwa pasywna powstała w wyniku repasywacji materiału macierzystego podłoża z NiTi. Badania metodą EIS wykazały wyższą odporność korozyjną warstw azotowanych (**Rys. 63, Tabela 24**). Warstwy te posiadają jedynie wyższą podatność na korozję wżerową, ze względu na większe rozwinięcie powierzchni.

Wytworzone, techniką jarzeniową, warstwy charakteryzują się porównywalnymi potencjałami korozyjnymi z warstwami diamentopodobnymi przy znacznie wyższym potencjale przebicia [76]. Lepsze parametry odporności korozyjnej posiadają jedynie warstwy azotkowe otrzymane metodą PIRAC [51]. Charakteryzują się one jednak inną strukturą i grubością.

Wytworzone w temperaturze 300°C w czasie 30 min., metodą jarzeniową, warstwy azotkowe i tlenkowo-azotkowe scharakteryzowano również pod kątem ich odporności na odkształcenia mechaniczne w zakresie odkształceń związanych z indukowaniem efektów pamięci kształtu. W tym przypadku zastosowano jedną z metod badań korozyjnych, a mianowicie metodę potencjodynamiczną. Założono, że z chwilą uszkodzenia warstw, pod wpływem zadanego odkształcenia, właściwości korozyjne ulegną gwałtownemu pogorszeniu. Jak wykazały te badania, odkształcenia mechaniczne związane z indukowaniem efektu pamięci kształtu prowadzą do naprężeń w warstwach i pojawienia się drugiego maksimum na krzywych potencjodynamicznych (**Rys. 65, 67, 69, 70**), niezależnie od sposobu odkształcania. Pomimo tych zmian na krzywych potencjodynamicznych, podstawowe parametry odporności korozyjnej E_{kor} i E_{pb} praktycznie nie ulegają zmianom (**Tabela 27, 28**), szczególnie przy jednokrotnym odkształceniu, niezależnie od jego wielkości.

Można więc stwierdzić, że wytworzone metodą jarzeniową warstwy są elastyczne i zdolne do przenoszenia odkształceń do 6,5%.

Zastosowanie temperatury 300°C w celu wytworzenia techniką jarzeniową warstw azotkowych prowadzi już do zainicjowania procesu wydzieleniowego w metastabilnej fazie macierzystej (**Rys. 77,78**). W strukturze fazy macierzystej zidentyfikowano wydzielenia dyspersyjne Ni_3Ti_4 o wielkości ok. 10 nm. Proces ten doprowadził do niewielkiego spadku stopnia odzysku kształtu oraz o jego przesunięcie o 2-3°C w stronę dodatnich temperatur (**Rys.73,74**). Mechanizm przemiany martenztycznej również uległ zmianie. Jednostopniowa przemiana martenztyczna została zastąpiona przez dwustopniową przemianę martenztyczną z udziałem fazy R, co wpłynęło na poszerzenie pętli histerezy na krzywych DSC o 12°C (**Rys. 72**). Wydzielenie się fazy

dyspersyjnej w proponowanych warunkach procesu obróbki jarzeniowej, uznanych za optymalne do wytworzenia cienkich, elastycznych warstw azotkowych i tlenkowo-azotkowych, wprowadza dodatkowe naprężenia w fazie macierzystej, co powoduje poprawę własności nadsprężystych tych stopów (**Rys.74,75**). Pętla histetryzy „siła – odkształcenie” posiada szeroki zakres liniowego odkształcenia przy niewielkim wzroście działającej siły. Badania wykazały, iż w wyniku procesu jarzeniowego uzyskano w stopie NiTi lepsze właściwości nadsprężyste niż w przypadku zastosowania specjalnej, do tego celu, obróbki cieplnej w temperaturze 500°C i czasie 15 minut (**Rys.76**). Tak więc w jednym procesie technologicznym osiągnięto jednoczesną poprawę biokompatybilności stopów jak i efektu nadsprężystości.

Oprócz opisanych powyżej pozytywnych skutków procesu jarzeniowego azotowania i tlenoazotowania, proces ten powoduje ponadto znaczne utwardzenie powierzchni stopu NiTi. W wyniku przeprowadzonego azotowania i tleno-azotowania twardość powierzchni stopu NiTi wzrosła do ok. 12 GPa, co ma bezpośredni wpływ na wzrost odporności powierzchni stopów na uszkodzenia mechaniczne.

8. Wnioski

1. Proces niskotemperaturowego azotowania i tleno-azotowania (300°C w czasie 0,5 h) prowadzi do wytworzenia, na powierzchni stopów NiTi, warstw o grubości odpowiednio 47 i 57 nm o strukturze amorficzno-nanokrystalicznej, charakteryzujących się dużą jednorodnością, małą chropowatością, wysoką odpornością na korozję oraz zdolnych do odkształceń mechanicznych związanych z indukowaniem efektów pamięci kształtu.
2. Zdolność do odkształceń mechanicznych dochodzących do 6,5%, wytworzonych na stopie NiTi warstw azotkowych i tlenkowo-azotkowych, związana jest z odpowiednią grubością, amorficzno-nanokrystaliczną strukturą oraz brakiem podwarstwy złożonej z międzymetalicznych faz takich, jak: Ni_3Ti lub Ni_2Ti .
3. Wytworzone warstwy azotkowe i tlenkowo-azotkowe posiadają zdecydowanie wyższą odporność korozyjną w porównaniu do warstw pasywowanych, otrzymanych w procesie sterylizacji w autoklawie i zachowują swoje ochronne właściwości podczas odkształceń mechanicznych. Impedancja granicy faz warstwa azotkowa | elektrolit i warstwa tlenkowo-azotkowa | elektrolit, może być opisana modelem elektrycznego obwodu zastępczego, pozwalającego określić mechanizm i porównać kinetykę procesu korozji elektrochemicznej w środowisku płynów ustrojowych na tych materiałach.
4. Proces azotowania i tleno-azotowania jarzeniowego w temperaturze 300°C w czasie 30 min. prowadzi do zainicjowania procesu wydzieleniowego dyspersyjnej fazy Ni_4Ti_3 . Proces ten powoduje zmianę mechanizmu przemiany martenzytycznej – z jednostopniowej $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ na dwustopniową $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}'$ oraz prowadzi do kilkuprocentowego spadku odzysku pamięci kształtu.
5. Pola naprężeń tworzące się wokół wydzielających się podczas procesu niskotemperaturowego azotowania i tleno-azotowania cząstek fazy Ni_4Ti_3 powodują, że w stopie NiTi występuje zjawisko nadspężystości.

6. Zastosowane parametry procesu azotowania i tlenoazotowania jarzeniowego spowodowały jednocześnie uzyskanie znacznej poprawy biokompatybilności, uzyskanie efektu nadspężystości oraz wzrost twardości powierzchni stopów NiTi.

LITERATURA

- [1] Z. Bojarski, H. Morawiec, *Stopy z pamięcią kształtu*, PWN, Warszawa 1989
- [2] H. Morawiec, Z. Lekston, *Implanty medyczne z pamięcią kształtu*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010
- [3] B. O'Brien, M. Bruzzi, Shape memory alloys for use in medicine, *Compre. Biomater.* 1 (2011) 49
- [4] Shape memory alloys for biomedical applications, Ed. by T. Yoneyama, S. Miyazaki, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England 2009
- [5] W. Tang, B. Sundman, R. Sandström, C. Qui, New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti-Ni system, *Acta Mater.* 47 (1999) 3457
- [6] D. Stróż, *Oddziaływanie zniekształceń sieciowych na przebieg przemiany martenzytycznej w stopach NiTi*, Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2005
- [7] M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma, Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, *Metall. Trans.* 17A (1986) 1505
- [8] C.Y. Xie, L.C. Zhao, T.C. Lei, Effect of precipitates on the electrical resistivity-temperature curves in an aged Ti-51.8 at.% Ni shape memory alloy, *Scr. Metall.* 23 (1989) 2131
- [9] J. Rychänen, S. Shabalovskaya, L.H. Yahia, Bioperformance of Nitinol in vivo biocompatibility, *Mater. Sci. Forum.* 394-395 (2002) 139
- [10] G. Thierry, M. Tabrizian, G. Savadogo, L.H. Yahia, Effect of surface treatment and sterilization process on the corrosion behavior of NiTi shape memory alloy, *J. Biomed. Mater. Res.* 51 (2000) 685
- [11] G.C. McKay, R. Mac Macnair, C. MacDonald, M.H. Grant, Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line, *Biomater.* 17 (1996) 1339
- [12] S. Shabalovskaya, J. Rychänen, L. Yahia, Bioperformance of Nitinol: Surface Tendencies, *Mater. Sci. Forum* 394-395 (2002) 131
- [13] H. Morawiec, J. Lełątko, G. Stergioudis, T. Goryczka, A. Winiarski, P. Paczkowski, Surface characterisation of NiTi shape memory alloy after passivation, *Eng. Biomater.* 37 (2004) 32

- [14] D. Starosvetsky, I. Gotman, TiN coating improves the corrosion behaviour of superelastic NiTi surgical alloy, *Surf. Coat. Technol.* 148 (2001) 268
- [15] J. Lelatko, P. Paczkowski, T. Wierzchoń, H. Morawiec, TEM studies of the nitrated NiTi surface, *J. Microsc.* 223 (2006) 234
- [16] M.G. Fyta, C. Mathioudakis, G. Kopidakis, P.C. Kelires, Structure, stability and stress properties of amorphous and nanostructured carbon films, *Thin Solid Films* 473 (2005) 56
- [17] S. Trigwell, G. Selvaduary, Effects of surface finish on the corrosion of NiTi alloy for biomedical applications, *Proc. Sec. Int. Conf. Shap. Mem. and Super. Techn.*, ed. A. Pelton, D. Hodgson, S. Russell, T. Duerig Proceedings, Pacific Grove CA (1997) 383
- [18] T. Goryczka, P. Paczkowski, J. Lelatko, T. Wierzchoń, H. Morawiec, Characterization of nitrated-oxidized layers covering Ni-Ti shape memory alloy, *Solid State Phenom.* 130 (2007) 151
- [19] J. Lausmaa, L. Mattsson, U. Rolander, B. Kasemo, Chemical composition and morphology of titanium surface oxides, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 55 (1986) 351
- [20] R.D. Barrett, S. Bishara, J. Quinn, Biodegradation of orthodontic appliances: part I, biodegradation of nickel and chromium in vitro, *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* 103 (1993) 8
- [21] J. Marciniak, *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002
- [22] *Comprehensive biomaterials*, 1st Edition, Editor(s): Ducheyne, Healy, Hutmacher, Grainger, Kirkpatrick, Elsevier Science, 2011
- [23] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, Surface spectroscopic characterization of TiNi alloys for implants, *J. Vac. Sc. Tech.* A13(5) (1995) 2624
- [24] S. Shabalovskaya, G. Rondelli, V. Itin, J. Anderegg, Surface and corrosion aspects of NiTi alloys, in: *Third Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies*, Pacific Grove, CA, May 2000 pp. 299-308
- [25] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Cunnick, X-ray spectroscopic in vitro study of porous NiTi, in: *Second Int. Conf. Shape Memory and Superelastic Technologies*, A. Pelton, D. Hodgson, S. Russell and T. Duerig, eds, Pacific Grove, CA, March 1997, pp. 401–406.

- [26] C.L. Chua, C.Y. Chungb, P.K. Chub, Surface oxidation of NiTi shape memory alloy in a boiling aqueous solution containing hydrogen peroxide, *Mater. Sci. Eng. A* 417 (2006) 104
- [27] K. Yokoyama, T. Kanemura, J. Sakai, Improvements in fracture properties of Ni–Ti superelastic alloy in physiological saline solution containing hydrogen peroxide by surface modification, *Mater. Sci. Eng. A* 513–514 (2009) 267
- [28] R.M. Wang, C.L. Chu, T. Hu, Y.S. Dong, C. Guo, X.B. Sheng, P.H. Lin, C.Y. Chung, P.K. Chu, Surface XPS characterization of NiTi shape memory alloy after advanced oxidation processes in UV/H₂O₂ photocatalytic system, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8507
- [29] C. Fonseca, M.A. Barbosa, Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.* 43 (2001) 547
- [30] C. Chu, T. Hu, J. Zhou, Y. Pu, L. Yin, Y. Dong, P. Lin, J. Chung, P. Chu, Effects of H₂O₂ pretreatment on surface characteristics and bioactivity of NaOH-treated NiTi shape memory alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* Vol. 16 (2006) 1295–1300
- [31] D. Williams, Physiological and microbiological corrosion, *CRC, Crit. Rev. Biocompat.* 1 (1985) 1
- [32] H. Morawiec, T. Goryczka, J. Lełątko, Z. Lekston, A. Winiarski, E. Rówiński, G. Stergioudis, Surface structure of NiTi alloy passivated by autoclaving, *Mater. Sci. Forum* 636–637 (2010) 971
- [33] H. Morawiec, J. Lełątko, A. Winiarski, G. Stergioudis, T. Goryczka, P. Pączkowski, Charakterystyka pasywowanych powierzchni stopów NiTi wykazujących efekt pamięci kształtu, *Inżynieria Biomateriałów* 37 (2004) 32
- [34] Y.W. Gu, B.Y. Tay, C.S. Lim, M.S. Yong, Characterization of bioactive surface oxidation layer on NiTi alloy, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 2038
- [35] G.S. Firstov, R.G. Vitchev1, H. Kumar, B. Blanpain, J. Van Humbeeck, Surface oxidation of NiTi shape memory alloy, *Biomater.* 23 (2002) 4863
- [36] L. Neelakantan, S. Swaminathan, M. Spiegel, G. Eggeler, A.W. Hassel, Selective surface oxidation and nitridation of NiTi shape memory alloys by reduction annealing, *Corros. Sci.* 51 (2009) 635

- [37] D. Vojtecch, P. Novak, M. Novak, L. Joska, T. Fabian, J. Maixner, V. Machovic, Cyclic and isothermal oxidations of nitinol wire at moderate temperatures, *Intermetallics* 16 (2008) 424
- [38] L. Tan, W.C. Crone, Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation, *Acta Mater.* 50 (2002) 4449
- [39] B. Yuan, H. Li, Y. Gao, C.Y. Chung, M. Zhu, Passivation and oxygen ion implantation double surface treatment on porous NiTi shape memory alloys and its Ni suppression performance, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2009) 58
- [40] R.A. Yankov, N. Shevchenko, A. Rogozin, M.F. Maitz, E. Richter, W. Möller, A. Donchev, M. Schütze, Reactive plasma immersion ion implantation for surface passivation, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 6752
- [41] M.H. Wong, F.T. Cheng, G.K.H. Pang, H.C. Man, Characterization of oxide film formed on NiTi by laser oxidation, *Mater. Sci. Eng. A* 448 (2007) 97
- [42] M.H. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man, Laser oxidation of NiTi for improving corrosion resistance in Hanks' solution, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3391
- [43] F.T. Cheng, P. Shi, G.K.H. Pang, M.H. Wong, H.C. Man, Microstructural characterization of oxide film formed on NiTi by anodization in acetic acid, *J. Alloys Comp.* 438 (2007) 238
- [44] P. Shi, F.T. Cheng, H.C. Man, Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2385
- [45] C.L. Chu, R.M. Wang, L.H. Yin, Y.P. Pu, P.H. Lin, Y.S. Dong, C.Y. Chung, K.W.K. Yeung, P.K. Chu, Effects of anodic oxidation in H₂SO₄ electrolyte on the biocompatibility of NiTi shape memory alloy, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3512
- [46] F.T. Chena, P. Shi, H.C. Man, Nature of oxide layer formed on NiTi by anodic oxidation in methanol, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1516
- [47] J-X. Liu, D-Z. Yang, F. Shi, Y-J. Cai, Sol-gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility Improvement, *Thin Solid Films* 429 (2003) 225
- [48] K.Y. Chiu, M.H. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man, Characterization and corrosion studies of titania-coated NiTi prepared by sol-gel technique and steam crystallization, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 6762
- [49] F.T. Cheng, P. Shi, H.C. Man, Anatase coating on NiTi via a low-temperature sol-gel route for improving corrosion resistance, *Scr. Mater.* 51 (2004) 1041

- [50] D. Starosvetsky, I. Gotman, TiN coating improves the corrosion behavior of superelastic NiTi surgical alloy, *Surf. Coat. Technol.* 148 (2001) 268
- [51] D. Starosvetsky, I. Gotman, Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy, *Biomater.* 22 (2001) 1853
- [52] J. Lelatko, T. Goryczka, T. Wierzchoń, M. Ossowski, B. Łosiewicz, E. Rówiński, H. Morawiec, Surface modification of Ni-Ti alloy by low-temperature nitriding process, *ESOMAT 2009*, DOI:10.1051/esomat/200905020,, published by EDP Sciences, 2009
- [53] L. Neelakantan, S. Swaminathan, M. Spiegel, G. Eggeler, A.W. Hassel, Selective surface oxidation and nitridation of NiTi shape memory alloys by reduction annealing, *Corros. Sci.* 51 (2009) 635
- [54] Z.D. Cui, H.C. Man, X.J. Yang, Characterization of the laser gas nitride surface of NiTi shape memory alloy, *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003) 388
- [55] H.C. Man, Z.D. Cui, X.J. Yang, Analysis of laser gas nitrided titanium by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 293
- [56] Z.D. Cui, S.L. Zhu, H.C. Man, X.J. Yang, Microstructure and wear performance of gradient Ti/TiN metal matrix composite coating synthesized using a gas nitriding technology, *Surf. Coat. Technol.* 190 (2005) 309
- [57] R.W.Y. Poon, J.P.Y. Ho, X. Liu, C.Y. Chung, P.K. Chu, K.W.K. Yeun, W.W. Lu, K.M.C. Cheung, Improvements of anti-corrosion and mechanical properties of NiTi orthopedic materials by acetylene, nitrogen and oxygen plasma immersion ion implantation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 237 (2005) 411
- [58] R.W.Y. Poon, P.K. Chu, K.W.K. Yeung, J.C.Y. Chung, S.C. Tjong, C.L. Chu, W.W. Lu, K.M.C. Cheung, K.K.D. Luk, Effects of pulsing frequency on shape recovery and investigation of nickel out-diffusion after mechanical bending of nitrogen plasma implanted NiTi shape memory alloys, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 8286
- [59] Y. Cheng, Y.F. Zheng, Formation of TiN films on biomedical NiTi shape memory alloy by PIIID, *Mater. Sci. Eng., A* 434 (2006) 99
- [60] Y. Cheng, Y.F. Zheng, Deposition of TiN coatings on shape memory NiTi alloy by plasma immersion ion implantation and deposition, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1358

- [61] J.L. Xu, F. Liu, F.P. Wang, D.Z. Yu, L.C. Zhao, Formation of Al₂O₃ coatings on NiTi alloy by micro-arc oxidation method, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 663
- [62] J.L. Xu, F. Liu, F.P. Wang, D.Z. Yu, L.C. Zhao, The corrosion resistance behavior of Al₂O₃ coating prepared on NiTi alloy by micro-arc oxidation, *J. Alloys Compd.* 472 (2009) 276
- [63] J.L. Xu, F. Liu, F.P. Wang, L.C. Zhao, Alumina coating formed on medical NiTi alloy by micro-arc oxidation, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4112
- [64] L.M. Perez, M. Arruebo, S. Irusta, L. Gracia-Villa, J. Santamaria, J.A. Puertolas, Mechanochemical characterisation of silica-based coatings on Nitinol substrates, *Microporous Mesoporous Mater.* 98 (2007) 292
- [65] J.M. Schmehl, C. Harder, H.P. Wendel, C.D. Claussea, G. Tepe, Silicon carbide coating of nitinol stents to increase antithrombogenic properties and reduce nickel release, *Cardiovasc. Revasc. Med.* 9 (2008) 255
- [66] V. Muhonen, S. Kujala, A. Vuotikka, V. Aaritalo, T. Peltola, S. Areva, T. Narhi, J. Tuukkanen, Biocompatibility of sol-gel-derived titania-silica coated intramedullary NiTi nails, *Acta Biomater.* 5 (2009) 785
- [67] D.O. Flamini, S.B. Saidman, Electrodeposition of polypyrrol onto NiTi and the corrosion behavior of the coated alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 229
- [68] D. Budziak, E. Martendal, E. Carasek, New poly(ethylene glycol) solid-phase microextraction fiber employing zirconium oxide electrolytically deposited onto a NiTi alloy as substrate for sol-gel reactions, *J. Chromatogr. A*, 1198–1199 (2008) 54
- [69] P. Dong, W. Hao, X. Wang, T. Wang, Fabrication and biocompatibility of polyethyleneimine/heparin self-assembly coating on NiTi alloy, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5168
- [70] D. Budziak, E. Martendal, E. Carasek, Preparation and application of NiTi alloy coated with ZrO₂ as a new fiber for solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A*, 1164 (2007) 18
- [71] D. Budziak, E. Martendal, E. Carasek, Application of NiTi alloy coated with ZrO₂ as a new fiber for solid-phase microextraction for determination of halophenols in water, samples, *Anal. Chim. Acta* 598 (2007) 254

- [72] F.C. Giacomelli, C. Giacomelli, A.G. De Oliveira, A. Spinelli, Effect of electrolytic ZrO₂ coatings on the breakdown potential of NiTi wires used as endovascular implants, *Mater. Lett.* 59 (2005) 754
- [73] J.H. Sui, W. Cai, Formation of ZrO₂ coating on the NiTi alloys for improving their surface properties, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 251 (2006) 402
- [74] J.H. Sui, W. Cai, Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys, *Diamond Relat. Mater.* 15 (2006) 1720
- [75] C. Liu, D. Hu, J. Xu, D. Yang, M. Qi, In vitro electrochemical corrosion behavior of functionally graded diamond-like carbon coatings on biomedical Nitinol alloy, *Thin Solid Films* 496 (2006) 457
- [76] J.H. Sui, W. Cai, Formation of diamond-like carbon (DLC) film on the NiTi alloys via plasma immersion ion implantation and deposition (PIIID) for improving corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2050
- [77] R. Hang, Y. Qi, A study of biotribological behavior of DLC coatings and its influence to human serum albumin, *Diamond Relat. Mater.* 19 (2010) 62
- [78] J.H. Sui, Z.Y. Gao, W. Cai, Z.G. Zhang, DLC films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on the NiTi alloys for improving their corrosion resistance and biocompatibility, *Mater. Sci. Eng. A*, 454–455 (2007) 472
- [79] M.H. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man, Characteristic, apatite-forming ability and corrosion resistance of NiTi surface modified by AC anodization, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7527
- [80] M.H. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man, Comparison of corrosion resistance and apatite – forming ability of NiTi treated by different low – temperature methods, *J. Alloys Compd.* 466 (2008) L5
- [81] D. Stoeckel, Nitinol medical devices and implants, *Min. Invas. Ther. Allied Technol.* 9 (2000) 81
- [82] B.A. Boukamp, A package for impedance/admittance data analysis, *Solid State Ionics* 18-19 (1986) 136; A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics* 20 (1986) 31.
- [83] A. Lasia, Modeling of impedance of porous electrodes, in: *Modern aspects of electrochemistry*, Vol. 43, M. Schlesinger, Ed., springer, 2009

- [84] ASTM F2129-08: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices
- [85] Z. Lekston, Wpływ obróbki cieplnej na powierzchniowe utlenianie i przemiany fazowe tytanowo-niklowych implantów medycznych z pamięcią kształtu, *Inżynieria Materiałowa* 5 (171) (2009) 441
- [86] J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Korozja materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006
- [87] J. Marciniak, *Ćwiczenia laboratoryjne z biomateriałów*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999
- [88] T. Zajt, *Metody woltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna*, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2001
- [89] B. Łosiewicz, A. Budniok, *Ochrona przed korozją* 11 (2003) 49
- [90] H. Scholl, T. Błaszczuk, P. Krzyczmonik, *Elektrochemia – zarys teorii i praktyki*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź 1998
- [91] A. Lasia, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, in: *Modern Aspects of Electrochemistry* (edited by B.E. Conway and R.E. White), Vol 32, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1999
- [92] A. Lasia, Applications of the electrochemical impedance spectroscopy to hydrogen adsorption, evolution and absorption into metals, in: *Modern Aspects of Electrochemistry* (edited by B.E. Conway and R.E. White), Vol 35, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2002
- [93] C. Hitz, A. Lasia, Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 213
- [94] B. Łosiewicz, Z. Lekston, M. Freitag, T. Wierzchoń, J. Lełątko, Elektrochemiczna odporność korozyjna stopów NiTi, *Inżynieria Biomateriałów* Vol. XIV Nr 109-111 (2011) 15
- [95] A. Budniok, E. Łągiewka, *Problemy elektrochemii w inżynierii materiałowej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2009
- [96] *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald (Edts.), Wiley-Interscience, A John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey, 2005, USA

- [97] AUTOLAB, Electrochemical instruments, Description of the instrument, Eco Chemie B.V., Kanaalweg, Utrecht, The Netherlands 1998
- [98] User manual for frequency response analysis (FRA) for Windows version 4.9, Eco Chemie B.V., Kanaalweg, Utrecht, The Netherlands 2001
- [99] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275
- [100] Z. Lekston, B. Łosiewicz, A. Winiarski, M. Jędrusik-Pawłowska, M. Kromka-Szydek, K. Miernik, Surface studies of NiTi staples used in zygomatico-maxillo-orbital osteosynthesis, Engineering of Biomaterials 96-98 (2010) 29

Załącznik

1. Metodologia badań korozyjnych implantów metalicznych

Metodyka badań elektrochemicznych *in vitro* implantów metalicznych obejmuje pomiary wielkości elektrycznych podczas korozji swobodnej (dla obwodu otwartego), w badaniach potencjodynamicznych, potencjostatycznych, galwanostatycznych, w badaniach impedancyjnych i szeregu innych [86,88,90]. Badania takie umożliwiają między innymi przyspieszoną ocenę odporności implantu na korozję lokalną (wżerową, szczelinową) w środowisku tkanek i płynów ustrojowych.

1.1. Metoda potencjału obwodu otwartego

Najprostszą metodą badania zjawiska korozji elektrochemicznej implantu metalicznego jest metoda potencjału obwodu otwartego (*ang. open circuit potential, OCP*). Cechą charakterystyczną tej metody jest pomiar różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą badaną a elektrodą referencyjną bez przykładania do układu zewnętrznego prądu. W metodzie OCP rejestrowana jest szybkość stabilizacji wartości potencjału pomiędzy elektrodą odniesienia a elektrodą badaną:

$$E_{OO} = E_k - E_{NEK} \quad (1)$$

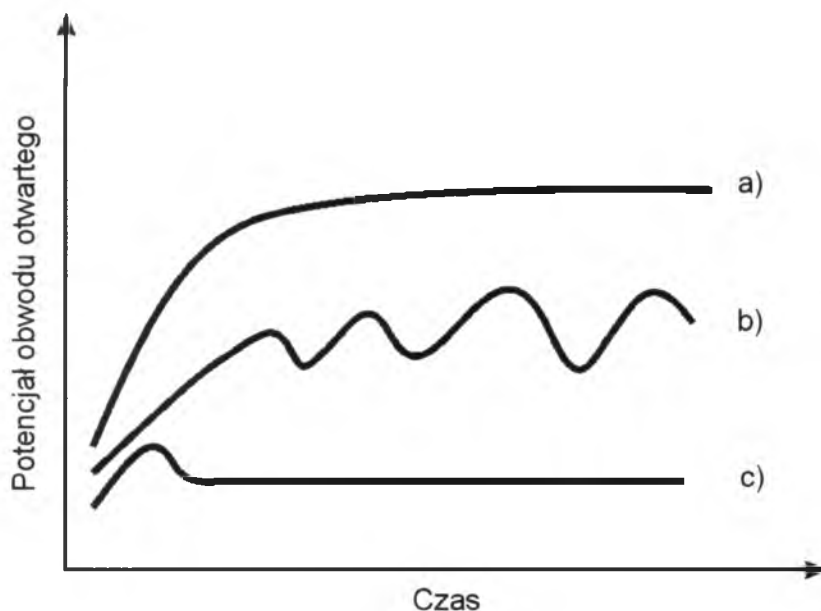
gdzie:

E_{OO} – różnica potencjałów pomiędzy elektrodą odniesienia a elektrodą badaną, wyrażona w [mV],

E_k – potencjał elektrody wykonanej z materiału badanego wyrażony w [mV],

E_{NEK} – potencjał elektrody odniesienia (NEK) wyrażony w [mV].

Wynikiem badania metodą OCP jest wykres zależności E_{OO} w funkcji czasu jak pokazano na **Rys. 1**.



Rys. 1. Schematyczne krzywe potencjał - czas dla obwodu otwartego: a) korozja ogólna, b) korozja wżerowa i c) warstwa pasywna nienaruszona [101].

Potencjał obwodu otwartego jest szeroko stosowanym parametrem, określającym tendencję implantu metalicznego do korozji lub jego odporność korozyjną w środowisku tkanek i płynów ustrojowych. Jest to prosta metoda do oceny ochronnych właściwości warstw pasywnych tworzących się na powierzchni stopu lub właściwości antykorozyjnych zastosowanych powłok ochronnych.

Wzrost potencjału obwodu otwartego w kierunku wartości dodatnich sugeruje tworzenie się ochronnych warstw pasywnych, stała wartość potencjału oznacza stabilność warstwy ochronnej – czy to pasywnej czy celowo naniesionej warstwy lub powłoki ochronnej. Pomiary E_{OO} przeprowadza się w otwartej pętli potencjostatu.

1.2. Metoda krzywych polaryzacji

Badanie odporności na korozję wżerową jest jednym z podstawowych badań, jakie przeprowadza się dla biomateriałów metalicznych przeznaczonych na implanty oraz dla implantów, które były już krótko- bądź długoterminowo wszczepione, w celu sprawdzenia ich odporności korozyjnej po określonym czasie przebywania w środowisku organizmu. Korozja wżerowa zachodząca w organizmie zaliczana jest do korozji elektrochemicznej, a odporność korozyjną implantów metalicznych na ten

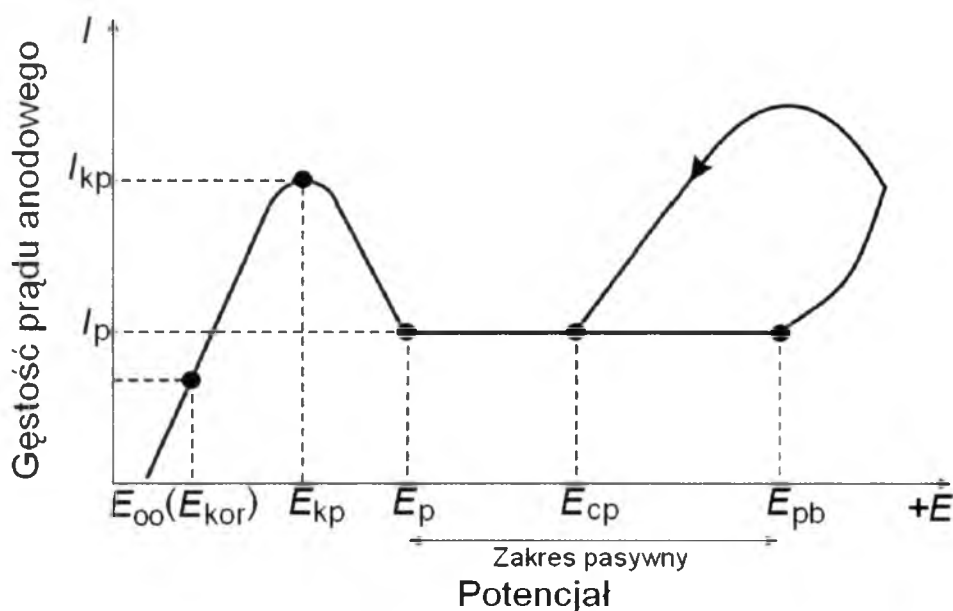
rodzaj zniszczeń określa się za pomocą rejestracji krzywych polaryzacji anodowej, otrzymywanych metodą potencjostatyczną (nazywaną obecnie metodą potencjostokową) lub metodą potencjodynamiczną. Metody te stosowane są do określania właściwości metali i stopów ulegających pasywacji, natomiast nie są stosowane do wyznaczania szybkości korozji [86,101]. Metodą krzywych polaryzacji anodowej można poznać warunki tworzenia warstw pasywnych, wpływ różnych jonów na tworzenie się i trwałość warstw pasywnych, wpływ dodatków stopowych na trwałość stanu pasywnego, wyznaczyć wartość potencjału przebiccia i repasywacji.

Metoda potencjostokowa polega na utrzymaniu próbki przy stałym potencjale do chwili osiągnięcia stałej w czasie wartości prądu anodowego.

Zasada pomiaru w metodzie potencjodynamicznej polega na tym, że wielkością niezależną jest potencjał elektrody badanej, natomiast wielkością zależną (mierzona) jest prąd płynący przez granicę faz: elektroda | roztwór. Badania prowadzi się z wykorzystaniem potencjostatu, który pozwala na ciągłą zmianę potencjału próbki (z określoną szybkością) i ciągłą rejestrację wartości prądu za pomocą rejestratora lub komputera. Pomiar rozpoczyna się przy potencjale o 100 mV bardziej ujemnym względem E_{OO} , a następnie jest on kontynuowany z szybkością polaryzacji 1 mV s^{-1} w kierunku anodowych potencjałów, rejestrując przejście katodowo-anodowe, aż do potencjału przebiccia (E_{pb}), przy którym pojawiają się wżery. Po osiągnięciu określonej wartości potencjału kierunek polaryzacji jest odwracany i pomiar przebiega w stronę potencjałów katodowych aż do potencjału ochronnego lub ustalonej wartości końcowej prądu (**Rys. 2**). Uzyskuje się w ten sposób krzywą powrotną, która nie pokrywa się z pierwotną krzywą na pewnym odcinku. Punkt przecięcia obu krzywych odpowiada potencjałowi krytycznemu (repasywacji) korozji wżerowej E_{cp} . Potencjał inicjacji wżerów (potencjał przebiccia) E_{pb} znajduje się w pobliżu punktu załamania anodowej krzywej polaryzacji. Inicjacja wżerów może zachodzić jedynie przy potencjałach bardziej dodatnich od E_{pb} , zaś przy potencjałach bardziej ujemnych od E_{cp} korozja wżerowa nie zachodzi, a istniejące wżery ulegają repasywacji. W zakresie potencjałów od E_{cp} do E_{pb} nowe wżery nie tworzą się, lecz istniejące mogą się rozwijać.

Otrzymana krzywa $j = f(E)$ jest później przedstawiana w układzie pół-logarytmicznym, który zezwala na analizę kluczowych wartości prądu i potencjału na krzywej polaryzacji. Pętla histerezy utworzona przez krzywą polaryzacji wskazuje jak duża jest podatność badanego materiału na korozję wżerową. Materiały o najwyższej odporności

na korozję wżerową posiadają stosunkowo wąską pętlę histerezy (od kilku do kilkudziesięciu mV) lub wykazują brak efektu histerezy.



Rys. 2. Teoretyczna krzywa polaryzacji anodowej uzyskana metodą potencjodynamiczną dla materiału metalicznego ulegającego pasywacji [94].

Z krzywej polaryzacji anodowej na **Rys. 2** można odczytać charakteryzujące badany materiał wielkości takie, jak [89]:

- E_{00} – potencjał obwodu otwartego ustalający się w warunkach bezprądowych (przybliżony potencjał korozyjny E_{kor}),
- E_{kp} – potencjał krytyczny pasywacji, przy którym gęstość prądu anodowego, a więc szybkość rozpuszczania metalu, osiąga maksymalną wartość,
- j_{kp} – krytyczna gęstość prądu pasywacji,
- $E_{kor} - E_{kp}$ – obszar aktywny, w którym metal ulega korozji,
- E_p – potencjał pasywacji, przy którym metal przechodzi ze stanu aktywnego w stan pasywny, a prędkość anodowego roztwarzania metalu osiąga wartość minimalną, zwaną gęstością prądu pasywacji,
- j_p – gęstość prądu pasywacji,
- E_{cp} – potencjał krytyczny (repasywacji) korozji wżerowej,
- E_{pb} – potencjał inicjacji wżerów (potencjał przebicia).

Celem pomiaru metodą anodowych krzywych polaryzacji jest wyznaczenie wymienionych wielkości, jednak należy zaznaczyć, że parametry te są charakterystyczne tylko dla badanego materiału w środowisku, w którym prowadzono badania i mogą służyć jedynie do porównania z innymi materiałami badanymi w tym samym środowisku (wyniki porównawcze). Przy przedstawianiu wyników uzyskanych metodą potencjodynamiczną należy uwzględnić szybkość zmian potencjału, ponieważ jest ona czynnikiem wpływającym na wartości uzyskiwanych wyników.

1.3. Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancji

W ostatnich latach dużą popularność zdobywa elektrochemiczna spektroskopia impedancji, która zapewnia więcej możliwości badawczych w porównaniu z metodami stałoprądowymi i pozwala zaznajomić się z problemem korozji elektrochemicznej na poziomie elektronowym, określać mechanizm korozji oraz szybkość jej postępowania [89-93,95,96]. Pomiar polega na polaryzowaniu elektrody niewielkimi (5 do 20 mV) zmiennymi sinusoidalnie napięciami i rejestrowaniu wartości płynącego prądu, w zakresie częstotliwości od 10^{-3} do 10^6 Hz. Badania odpowiedzi układu na sygnał o małej amplitudzie zawierają informacje o powierzchni granicy faz, jej strukturze i reakcjach biorących tu udział. Do licznych zalet ESI można zaliczyć minimalne zakłócenie stanu stacjonarnego układu, możliwość oddzielenia zjawisk elektrochemicznych od dyfuzyjnych, możliwość zmierzenia pojemności warstwy podwójnej, pasywnej, ceramicznej lub organicznej, czy wreszcie możliwość pomiarów w środowiskach słabo przewodzących i wyznaczenia wielkości oporu elektrolitu.

Mimo wzrastającego zainteresowania techniką ESI nie zawsze jest ona jednak dobrze rozumiana, głównie ze względu na brak kompletnych rozwinięć równań matematycznych, wiążących impedancję z fizyko-chemicznymi parametrami. ESI jest, więc techniką komplementarną, która powinna być stosowana w połączeniu z innymi metodami badawczymi. Ponadto do wad metody ESI można zaliczyć wysoki koszt aparatury pomiarowej oraz trudności w interpretacji wyników.

Badania impedancyjne można prowadzić w dziedzinie częstotliwości lub czasu. Spektroskopia impedancyjna w dziedzinie częstotliwości jest najczęściej stosowaną techniką pomiaru ze względu na możliwość uzyskania pełnego widma częstotliwościowego badanego materiału i większą dokładność pomiaru w stosunku do spektroskopii w dziedzinie czasu. Pozwala ona na separację uzyskanych pomiarów

będących odpowiedzią poszczególnych etapów elektrodowych. Jedyny warunek to taki, że stałe czasowe poszczególnych sygnałów muszą się wystarczająco różnić od siebie. Mimo tych zalet metoda ta jest czasochłonna, podczas gdy spektroskopia w dziedzinie czasu pozwala na bardzo szybki pomiar. Pomiar taki przeprowadza się przez chwilowe zaburzenie stanu równowagi i rejestrację parametrów elektrycznych w postaci różniczkowej. Metoda ta jednak napotyka duże trudności w przypadku elektrod stałych. Trudności te związane są z niespełnieniem warunku stacjonarności układu, który jest podstawą badań kinetyki procesów elektrodowych. Szczególnie dotyczy to elektrod poddanych obróbce powierzchniowej.

Impedancja jest to opór (rezystancja) obwodu elektrycznego, przez który w wyniku przyłożenia sinusoidalnie zmiennego napięcia:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

następuje przepływ sinusoidalnie zmiennego prądu:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

gdzie E_0 i I_0 są amplitudami sygnałów, $\omega = 2\pi f$ jest częstością kołową, f - częstotliwością sygnału (w Hz), t jest czasem, a φ jest przesunięciem fazowym (kątem fazowym) pomiędzy napięciem (2) a prądem (3), (w radianach). Impedancję zgodnie z prawem Ohma można przedstawić jako zależność:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (4)$$

gdzie $E(t)$ jest napięciem sinusoidalnie zmiennym, a $I(t)$ prądem sinusoidalnie zmiennym.

W celu uproszczenia obliczeń impedancji obwodu elektrycznego używa się notacji zespolonej, gdzie zespolone napięcie zmienne $E(j\omega)$ i natężenie prądu zmiennego $I(j\omega)$ zdefiniowane są jako suma dwóch składowych: rzeczywistej (odpowiednio E' i I') i urojonej (odpowiednio jE'' i jI''):

$$E(j\omega) = E' + jE'' \quad (5)$$

$$I(j\omega) = I' + jI'' \quad (6)$$

gdzie j oznacza tzw. jednostkę urojoną, spełniającą warunek $j = \sqrt{-1}$. Analogicznie używając dalej notacji zespolonej impedancję można opisać równaniem:

$$Z(j\omega) = \frac{E(j\omega)}{I(j\omega)} = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \quad (7)$$

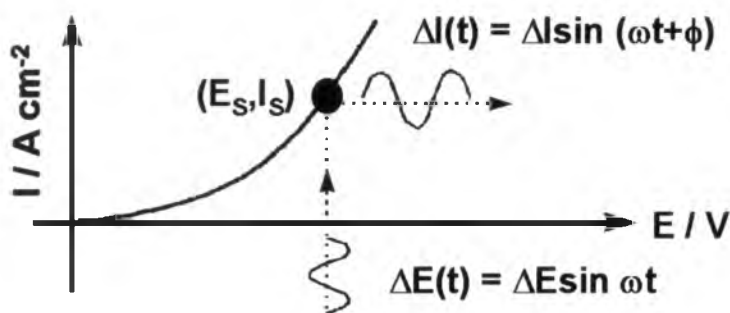
$$Z(j\omega) = Z' + jZ'' \quad (8)$$

gdzie Z' jest impedancją rzeczywistą a jZ'' jest impedancją urojoną. Odwrotność impedancji nazywana jest admitancją $Y(j\omega)$:

$$Y(j\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} = \frac{1}{Z'} + \frac{1}{jZ''} \quad (9)$$

Metoda ESI jest pomiarem impedancji w funkcji częstotliwości sygnału wejściowego. Pomiar taki można przedstawić, jako model elektryczny danego układu elektrochemicznego [89,90]. Elementy modelu elektrycznego są związane z procesami fizycznymi i chemicznymi, które występują na granicy faz elektroda badana | roztwór elektrolitu. Są to m.in. pojemność różniczkowa warstwy podwójnej (C_{dl}), opór przeniesienia ładunku (R_{ct}), szybkość transportu depolaryzatora do powierzchni elektrody i po odpowiednich przeliczeniach wiele innych oraz przydatnych w interpretacji parametrów.

Do pomiarów stosowany jest najczęściej prąd sinusoidalnie zmienny o niskiej amplitudzie powodujący niewielkie przesunięcia równowagi układu [90] (Rys. 3).



Rys. 3. Krzywa polaryzacji rejestrowana w warunkach ustalonych z przykładowym punktem pomiarowym (E_s, I_s) i nałożonym zakłóceniem potencjału $\Delta E(t)$ oraz odpowiedzią $\Delta I(t)$.

Sygnały o dużej amplitudzie powodują nieliniowe zachowanie się badanego układu, w wyniku, czego można otrzymać oprócz fali podstawowej fale harmoniczne. Natomiast zastosowanie sygnału wzbudzającego o małej amplitudzie pozwala traktować większość układów elektrochemicznych, jako układy liniowe (impedancja nie jest w tym przypadku funkcją przyłożonego napięcia). Ponieważ rzadko, kiedy zależność sygnału wejściowego od sygnału wyjściowego układu można przedstawić w postaci prostego równania wiążącego funkcje i opisujących te sygnały, stosuje się

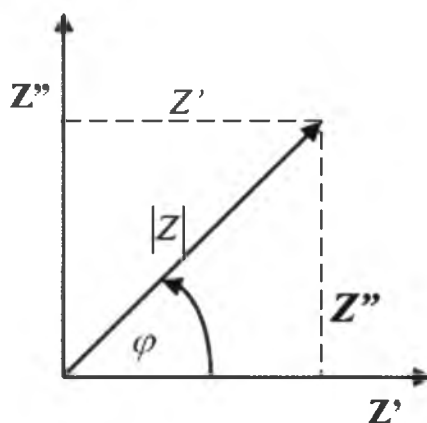
odpowiednie przekształcenia funkcji rzeczywistej zmiennej w funkcję zespoloną przy pomocy transformat:

- transformaty Fourier'a - przekształca funkcję rzeczywistą w funkcję zespoloną zmiennej rzeczywistej,
- transformaty Laplace'a, w której transformacją funkcji rzeczywistej jest funkcja zespolona zmiennej zespolonej.

Metody impedancji stosuje się do pomiarów za pomocą elektrod rtęciowych, jak również elektrod z metali stałych, stopów metali, elektrod metalicznych pokrytych polimerami związków organicznych i wielu innych.

1.4. Graficzne sposoby przedstawiania wyników impedancyjnych

Przedstawiając impedancję zespoloną na płaszczyźnie geometrycznej, tzw. płaszczyźnie Gaussa, jako wektor o początku w początku układu współrzędnych i końcu w punkcie o współrzędnych (Z' , Z''), który tworzy z osią rzeczywistą kąt φ będący kątem fazowym, uzyskuje się podstawowe zależności pozwalające na obliczenie składowej rzeczywistej i urojonej impedancji oraz kąta fazowego pomiędzy nimi (Rys. 4).



Rys. 4. Graficzne przedstawienie impedancji na płaszczyźnie zespolonej.

Moduł impedancji wyrażony jest wzorem:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (10)$$

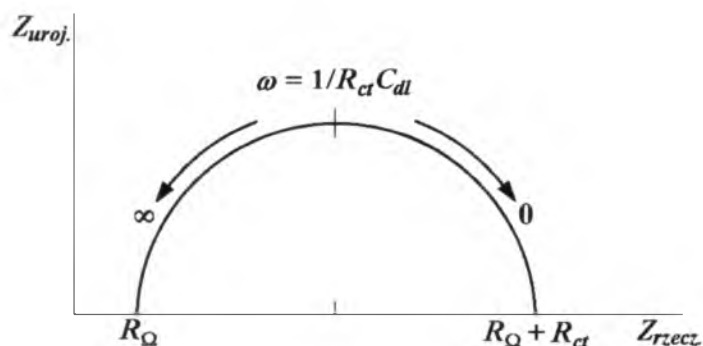
Zależności trygonometryczne pomiędzy Z' , Z'' , $|Z|$ i φ przedstawiają poniższe równania:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (11)$$

$$\cos \varphi = \frac{Z'}{|Z|} \quad (12)$$

$$\sin \varphi = \frac{Z''}{|Z|} \quad (13)$$

Najbardziej znanym i ogólnie przyjętym sposobem przedstawiania wyników badań metodą ESI jest diagram Nyquist'a (znany również pod nawą kompleksowego diagramu impedancji) [91,92]. Charakteryzuje się on składową rzeczywistą impedancji (Z') na osi odciętych oraz składową urojoną impedancji (Z'') na osi rzędnych. Cały wykres tworzony jest na podstawie funkcji $Z''_{(uroj)} = f(Z'_{(rzecz)})$. Przykładowy wykres Nyquist'a przedstawiony został na **Rys. 5**.



Rys. 5. Wykres Nyquist'a (charakterystyka amplitudowo-fazowa) [90].

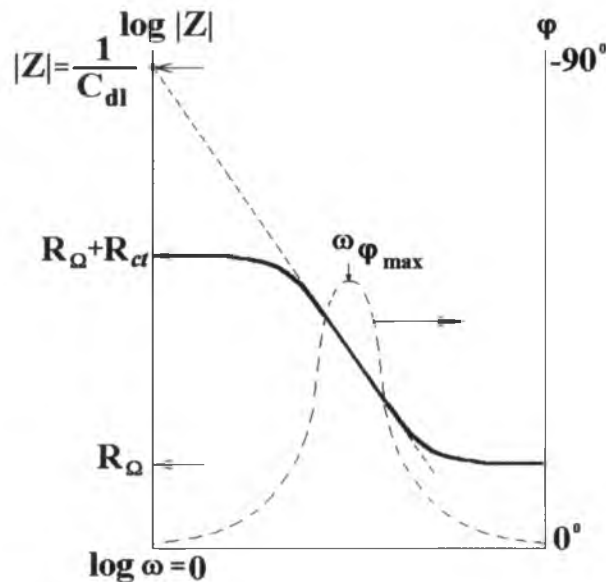
Z otrzymanego diagramu Nyquist'a można odczytać kilka parametrów. Jednym z nich jest opór elektrolitu R_{Ω} , który oznaczany jest również jako R_s (ang. *solution resistance*). Wartość R_{Ω} można odczytać w miejscu, gdzie częstotliwość kołowa ($\omega = 1/R_{ct}C_{dl}$) zmierza do nieskończoności oraz półokrąg na diagramie Nyquist'a przecina oś odciętych (**Rys. 5**). Z przeciwnej strony półokręgu odczytać można sumę oporu elektrolitu i oporu reakcji przejścia elektronu (R_{ct}). Ostatni parametr można również wyliczyć ze wzoru:

$$R_{ct} = 2|Z|\tan \theta \quad (14)$$

gdzie $\tan \theta$ oznacza tangens kąta nachylenia krzywej Nyquist'a.

Przedstawianie graficzne wyników impedancyjnych w postaci diagramu Nyquist'a ma wiele zalet. Bezpośrednio z diagramu można szybko i łatwo wyznaczyć R_Ω . Opór ten można łatwo odczytać z wykresu przez ekstrapolację wykresu przy odpowiednio dużej częstotliwości. Zmiana kształtu krzywej doświadczalnej nie zmienia wartości R_Ω . W konsekwencji można porównywać wyniki dwóch eksperymentów przeprowadzonych przy tej samej elektrodzie odniesienia. Dodatkową zaletą wykresu jest pokazanie niektórych elementów szukanego obwodu zastępczego, natomiast jedną z wad jest konieczność przeliczeń innych. Poza tym na wykresie Nyquist'a nie jest uwidoczniiony zakres częstotliwości.

Impedancja charakteryzowana jest przez szereg wielkości, np.: $|Z|$, Z' , Z'' , ω , φ , f , które mogą być przedstawione według różnych typów zależności. Bardzo często stosowanymi wykresami, które mogą być bardzo pomocne w analizowaniu wyników impedancyjnych są także diagramy Bode'a, np: $\log|Z| = f[\log \omega]$ i $\varphi = f[\log \omega]$ (**Rys. 6**). Wykresy te przedstawiają bezpośrednie zależności logarytmu modułu impedancji $|Z|$ oraz wartości kąta przesunięcia fazowego w funkcji logarytmu częstotliwości.



Rys. 6. Wykresy Bode'a: linia przerywana – zależność $\varphi = f[\log \omega]$, linia ciągła – $\log|Z| = f[\log \omega]$, gdzie $\omega = 2\pi f$.

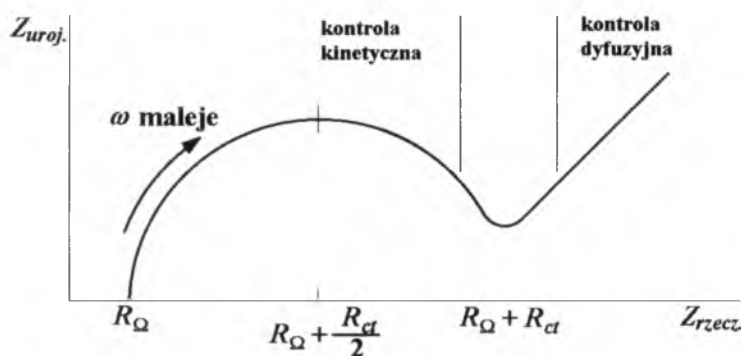
Wykorzystanie ich jest niezbędne w przypadku, gdy rozproszenie punktów pomiarowych jest tak duże, że uniemożliwia to stworzenie wykresu Nyquist'a. Zaletą tych wykresów jest również jaśniejsze pokazanie zachowania się układu

elektrochemicznego niż wykres Nyquist'a. Z wykresu Bode'a można bezpośrednio odczytać R_{Ω} jak to jest przykładowo pokazane na **Rys. 6**. Przy wysokich częstotliwościach impedancja jest zdominowana przez omową oporność, w związku z tym z krzywej $\log|Z| = f[\log\omega]$ odczytać można wartość R_{Ω} . Przy niskich częstotliwościach bierze udział również R_{ct} , wobec tego z krzywej $\log|Z| = f[\log\omega]$ można odczytać wartość $R_{\Omega} + R_{ct}$. Przy pośrednich częstotliwościach krzywa powinna być linią prostą z nachyleniem równym -1 . Ekstrapolacja tej linii do osi $\log|Z|$ w $\omega = 1$ ($\log \omega = 0, f = 0,16$ Hz) wyznacza wartość C_{dl} z zależności (**Rys. 6**):

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (15)$$

Na rysunku pokazany został również wykres Bode'a $\varphi = f[\log(\omega)]$ – zaznaczony linią przerywaną. Przy wysokich i niskich częstotliwościach wartość kąta przesunięcia fazowego jest minimalna. W tym przypadku układ zachowuje się jak rezystor. Przy pośrednich częstotliwościach wartość kąta przesunięcia fazowego zmienia się jak zespolona część impedancji. Wartość częstotliwości, dla której wartość kąta przesunięcia fazowego jest maksymalna jest spowodowana przesunięciem fazowym.

Do tej pory omawiany był przypadek, gdy widmo impedancyjne jest w kształcie pojedynczego, idealnego półokręgu i problem zawężał się do obszaru kontrolowanego szybkością przenoszenia ładunku. W badaniach metodą ESI można spotkać się również z procesem transportu masy, który to proces zachodzi obok procesu z kontrolowaną szybkością przenoszenia masy. W takim przypadku otrzymuje się nieco zmodyfikowany diagram Nyquist'a w stosunku do diagramu pokazanego na **Rys. 5**. Wykres uwzględniający oba procesy przedstawiony jest na **Rys. 7**, jednak zaznaczone obszary w rzeczywistości nie muszą być wyraźnie widoczne dla pewnych układów.



Rys. 7. Diagram Nyquist'a uwzględniający impedancję Warburga. Wyróżnione są trzy obszary: kontrola kinetyczna, kontrola dyfuzyjna, pomiędzy nimi występuje obszar kinetyczny reakcji ulegającej również kontroli dyfuzyjnej.

Jeśli układ charakteryzuje się powolnymi procesami kinetycznymi, wówczas parametr R_{ct} jest duży i obszar częstotliwości, w którym zaznacza się wpływ przenoszenia masy jest bardzo ograniczony. W sytuacji odwrotnej, tzn., gdy R_{ct} jest pomijalnie mały w stosunku do oporu elektrolitu, procesy kinetyczne zachodzą bardzo szybko i cały czas zaznacza się wpływ przenoszenia masy, a w konsekwencji na wykresie (**Rys. 7**) półokrąg nie będzie widoczny [88].

Poza tego typu wykresami stosuje się jeszcze około dwudziestu innych zależności. Istnieje również trójwymiarowy sposób prezentacji wyników impedancyjnych. Dzięki temu można przedstawić korelację trzech parametrów, a to pozwala na głębszą analizę otrzymanych wyników.

1.5. Metody doboru elektrycznego obwodu zastępczego

Jeżeli do naczynka elektrochemicznego złożonego z elektrody badanej i pomocniczej elektrody niepolaryzowalnej, zanurzonych w roztworze elektrolitu, przyłożone zostanie zmienne napięcie ΔE względem elektrody odniesienia, to w obwodzie popłynie prąd zmienny o natężeniu ΔI danym zgodnie z prawem Ohma:

$$\Delta I = \frac{\Delta E}{Z} \quad (16)$$

gdzie Z jest impedancją naczynka elektrochemicznego. Jeżeli zaniedba się impedancję przewodów i jeżeli powierzchnia elektrody pomocniczej jest dużo większa od powierzchni elektrody badanej, to impedancja naczynka elektrochemicznego równa jest

sumie impedancji roztworu elektrolitu i impedancji elektrody badanej zawierającej pojemność warstwy elektrochemicznej i równolegle połączoną do niej impedancję procesów elektrodowych, np.: przeniesienie ładunku przez granicę faz elektroda | roztwór elektrolitu, transport substancji reagującej do powierzchni elektrody, adsorpcja. Naczynko elektrochemiczne można przedstawić więc w postaci zastępczego obwodu elektrycznego, który składa się z rezystorów, kondensatorów i cewek indukcyjnych.

Badania ESI polegają na wykonaniu pomiarów i otrzymaniu odpowiednich wykresów impedancyjnych, opracowaniu i zaproponowaniu odpowiedniego elektrycznego obwodu zastępczego na drodze aproksymacji lub inaczej mówiąc dopasowania [90]. Obwód taki ma za zadanie generowanie widma impedancyjnego najbardziej zbliżonego do widma doświadczalnego. Badania uważa się za zakończone, gdy zaproponowany zastępczy obwód elektryczny, którego elementy są połączone szeregowo lub równolegle, będzie generował widmo najbardziej zgodne z widmem otrzymanym na drodze doświadczalnej.

Każdy układ elektrochemiczny można przedstawić przy pomocy układu elektrycznego zbudowanego z oporników i kondensatorów oraz elementów tzw. niedebajowskich, takich jak np. CPE. Elementy, z których może składać się elektryczny obwód zastępczy wraz z ich fizycznym znaczeniem są następujące:

OPORNIK: 

- opór elektrolitu
- opór przeniesienia ładunku;

KONDENSATOR: 

- pojemność różniczkowej warstwy elektrycznej (granica międzyfazowa elektroda | roztwór),
- pojemność elektrody;

ELEMENT STAŁOFAZOWY (CPE): 

- chropowatość powierzchni,
- rozrzut stałej czasowej (zmniejsza promień okręgu na wykresie Nyquist'a);

ELEMENT WARBURGA: 

- obszar procesu dyfuzji;

ELEMENT SKOŃCZONEJ DŁUGOŚCI DYFUZJI: 

- ocenia skończoną grubość warstewki dyfuzyjnej (bardziej elastyczny niż element Warburga);

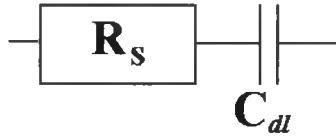
INDUKTANCJA: 

- indukcyjność (L [H]) wprowadzana jest do obwodu w postaci szeregowego połączenia z oporem elektrolitu, jej obecność jest uzasadniona przy wysokich gęstościach prądowych i związanych z nimi niskich wartościach impedancji.

Interpretacja elektrycznego obwodu zastępczego jest jednak dowolna i nie poparta żadnymi rygorystycznymi stwierdzeniami. Metoda doboru zastępczych obwodów powinna opierać się o następujące zasady:

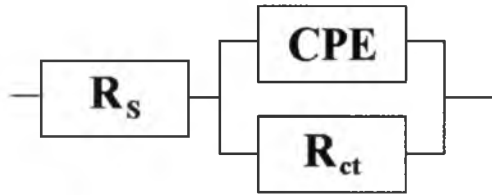
- proces dobierania powinien zostać przeprowadzony zgodnie z aktualną wiedzą na temat zachodzących procesów,
- prostą budowę oraz odpowiednio przeprowadzoną interpretacją jego elementów składowych, które posiadają fizyczną interpretację,
- opis realnej struktury powierzchni elektrody i jej wpływu na mechanizm i kinetykę procesu,
- możliwość generowania odpowiednio dopasowanego widma impedancyjnego po zakończonych badaniach,
- odpowiednie parametry, którym będą odpowiadać parametry prądowe wynikające z teoretycznego modelu – parametry te powinny zostać dobrane zgodnie z prawami elektrochemii.

Najprostszym elektrycznym modelem zastępczym jest celka Randles'a (**Rys. 8**). Celkę taką można określić jako szeregowe połączenie oporu i pojemności. Obwód taki można otrzymać dla elektrody idealnie polaryzowalnej. Dla takiej elektrody obwód ten będzie elektrycznym modelem własności badanej elektrody pod warunkiem, że jej powierzchnia jest dostatecznie mała w porównaniu z powierzchnią elektrody pomocniczej.



Rys. 8. Celka Randles’a [83].

Wszelkie modele elektrycznych obwodów zastępczych będą rozbudowaniem celki Randles’a, uwzględniając szereg innych ważnych w praktyce parametrów określających charakter zachodzących procesów na elektrodzie. Najprostszym modelem elektrycznego obwodu zastępczego, generującym widmo przedstawione na **Rys. 5**, jest model o nazwie CPE1 (**Rys. 9**).



Rys.9. Model elektrycznego obwodu zastępczego CPE1.

Impedancja takiego obwodu jest równa:

$$Z = R_s + \frac{1}{1/R + Y_0(j\omega)^\phi} \quad (17)$$

Nazwa modelu CPE1 pochodzi od ilości elementów stałofazowych, które w układach zastępują pojemność warstwy podwójnej w przypadku elektrod stałych (np. metalicznych). Element CPE łączy w sobie również takie wielkości, jak: opór elektrolitu, opór aktywacyjny czy pojemność warstwy podwójnej, które zastępowane są prostymi elementami R , L , C . Admitancja takiego elementu jest równa:

$$Y(\omega) = Y^0(j\omega)^n = Y^0 \omega^n \left(\cos \frac{n_{CPE} \pi}{2} + j \sin \frac{n_{CPE} \pi}{2} \right) \quad (18)$$

Parametr n_{CPE} z przedziału $<-1;1>$ określa stopień zależności admitancji elementu CPE od częstotliwości, i tak dla:

$n_{CPE} = -1$ element CPE reprezentuje indukcyjność o wartości $L = \frac{1}{Y^0}$

$n_{CPE} = 0$ element CPE reprezentuje rezystancję o wartości $R = \frac{1}{Y^0}$

$n_{CPE} = 1$ element CPE reprezentuje pojemność o wartości $C = Y^0$

Parametr n_{CPE} może również przyjmować dowolne wartości z przedziału $<-1;1>$ i wtedy element CPE reprezentuje wielkość elektryczną o charakterze mieszanym, czego najlepszym obrazem jest kąt, o jaki przesunięty jest w fazie prąd względem napięcia.

Średnią pojemność warstwy podwójnej (C_{dl}) każdego procesu korozyjnego można wyznaczyć z zależności Brug'a [33]:

$$T = C_{dl}^{\phi} (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{1-\phi} \quad (19)$$

Model CPE1 generuje widmo impedancyjne w postaci jednego półokręgu w całym zakresie częstotliwości, które zależne jest od potencjału elektrody. Materiał, który wykazuje w badaniach jeden półokrąg charakteryzuje się występowaniem na jego powierzchni płaskich porów lub wżerów.

Widmo impedancyjne generowane przez obwód zastępczy dopasować można za pomocą programu komputerowego aproksymującego metodą najmniejszych kwadratów do danych doświadczalnych [93]. Poprzez dopasowanie danych doświadczalnych do modelu zastępczego wyznaczyć można cztery ważne parametry (R_s , T_{dl} , ϕ_{dl} , R_{ct}) związane z mechanizmem procesów elektrodowych oraz ich odchylenia standardowe.

W dzisiejszej dobie komputerów możliwe jest przeprowadzanie dopasowania teoretycznego obwodu elektrycznego za pomocą odpowiednich programów komputerowych, które uwzględniają szereg ważnych elementów oraz wykonujących odpowiednie przeliczenia dużo szybciej niż może to zrobić eksperymentator.